

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-294771

(43)Date of publication of application : 23.10.2001

(51)Int.Cl.

C09B 67/46

B41J 2/01

B41M 5/00

C09B 23/00

C09D 11/00

(21)Application number : 2000-107769

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 10.04.2000

(72)Inventor : NAKAMINE TAKESHI  
KIMURA KEIZO

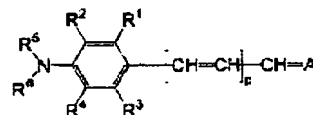
## (54) COLORING COMPOSITION, INKJET INK AND INK-JET RECORDING METHOD

(57)Abstract:

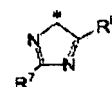
**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a coloring composition having no paper dependence, excellent color development/tone upon printing in any selected paper, excellent water resistance, light-resistance and the like and suitable for an ink which enables high recording density/high image quality or the like.

**SOLUTION:** The coloring composition comprises an oil-soluble dye represented by formula (1) [wherein R1 to R4 are each independently a hydrogen atom or a substituent; R5 and R6 are each independently a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, a heterocyclic group, an acyl group, an alkanesulfonyl group or an arenesulfonyl group; R1 and R2, R2 and R5, R5 and R6, R4 and R6 and/or R3 and R4 may bond with each other to form a ring; p is any integer of 0 to 3; and A is any of the groups represented by formulae (2) to (4)].

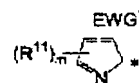
一般式 (1)



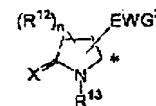
一般式 (2)



一般式 (3)



一般式 (4)



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-294771

(P2001-294771A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 B 67/46

C 0 9 B 67/46

A 2 C 0 5 6

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E 2 H 0 8 6

B 4 1 M 5/00

C 0 9 B 23/00

L 4 H 0 5 6

C 0 9 B 23/00

C 0 9 D 11/00

4 J 0 3 9

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 44 頁)

(21) 出願番号

特願2000-107769 (P2000-107769)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22) 出願日

平成12年4月10日 (2000. 4. 10)

(72) 発明者 中峯 猛

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 木村 桂三

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色組成物、インクジェット用インクおよびインクジェット記録方法

(57) 【要約】

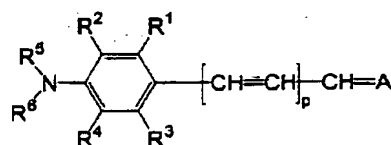
【課題】 紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、耐水性、耐光性等に優れ、高記録濃度・高画質を可能とするインク等に好適な着色組成物を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (1) で表される油性染料を含有することを特徴とする着色組成物である。式

(1) 中、 $R^1 \sim R^4$  は各々独立に、水素原子または置換基を表し、 $R^5$  および  $R^6$  は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アシル基、アルカンスルホニル基またはアレーンスルホニル基を表す。 $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^2$  と  $R^5$ 、 $R^5$  と  $R^6$ 、 $R^4$  と  $R^6$  および/または  $R^3$  と  $R^4$  が互いに結合して環を形成していてもよい。 $p$  は 0 ~ 3 のいずれかの整数を表す。 $A$  は下記一般式 (2) ~ (4) のいずれかで表される基を表す。

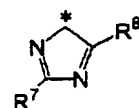
【化 1】

一般式 (1)

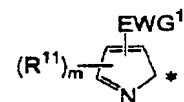


【化 2】

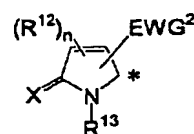
一般式 (2)



一般式 (3)



一般式 (4)



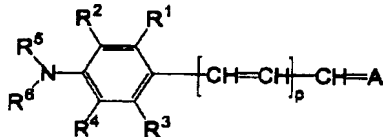
(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される油性染料を含有することを特徴とする着色組成物。

## 【化1】

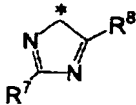
## 一般式(1)



(一般式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は各々独立に、水素原子または置換基を表し、 $R^5$ および $R^6$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アシル基、アルカンスルホニル基またはアレーンスルホニル基を表す。 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^2$ と $R^5$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^4$ と $R^6$ および／または $R^3$ と $R^4$ が互いに結合して環を形成していてもよい。 $p$ は0～3のいずれかの整数を表す。 $A$ は下記一般式(2)～(4)のいずれかで表される基を表す。)

## 【化2】

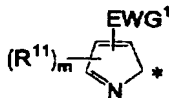
## 一般式(2)



(一般式(2)中、 $R^7$ はアリール基または複素環基を表し、 $R^8$ はアリール基、複素環基または $-NR^9R^{10}$ を表し、 $R^9$ および $R^{10}$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、アルカンスルホニル基、アレーンスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基またはアミノ基を表し、 $R^9$ と $R^{10}$ とが互いに結合して5～7員の含窒素環を形成してもよい。但し、 $R^9$ と $R^{10}$ とが同時に水素原子を表すことはない。 $*$ は結合位置を表す。)

## 【化3】

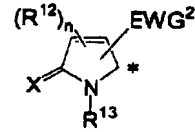
## 一般式(3)



(一般式(3)中、 $EWG^1$ はハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.30以上の電子吸引性基を表し、 $R^{11}$ は置換基を表し、 $m$ は0～2のいずれかの整数を表す。 $R^{11}$ と $EWG^1$ は互いに結合して環を形成してもよく、 $m=2$ の場合、2つの $R^{11}$ は互いに同一であっても、異なってもよい。 $*$ は結合位置を表す。)

## 【化4】

## 一般式(4)



(一般式(4)中、 $EWG^2$ はハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.30以上の電子吸引性基を表し、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は各々独立に置換基を表し、 $n$ は0または1を表し、 $X$ はOまたは $N-SO_2-R^{14}$ を表し、 $R^{14}$ はアルキル基またはアリール基を表す。 $*$ は結合位置を表す。)

【請求項2】 油性染料が水性媒体中に分散されてなる請求項1に記載の着色組成物。

【請求項3】 沸点が150℃以上であり、かつ25℃における比誘電率が3～12である高沸点有機溶媒に溶解した油性染料を水性媒体中に分散してなる染料分散物を含む請求項2に記載の着色組成物。

【請求項4】 油性染料と油性ポリマーとを含有する着色微粒子が水性媒体中に分散されてなる着色微粒子分散物を含む請求項2に記載の着色組成物。

【請求項5】 着色微粒子分散物が高沸点有機溶媒を含有する請求項4に記載の着色組成物。

【請求項6】 着色微粒子が、油性ポリマー中に油性染料が分散されてなる請求項4又は5に記載の着色組成物。

【請求項7】 インク組成物に用いられる請求項1から6のいずれかに記載の着色組成物。

【請求項8】 請求項1から7のいずれかに記載の着色組成物を含むことを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項9】 請求項8に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色組成物、該着色組成物を含有し、サーマル、圧電、電界又は音響の各インクジェット方式に好適なインクジェット用インク、及びそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、コンピューターの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭でも、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジェット用インクとしては、油性インク、水性インク、固体状インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

(3)

3

【0003】前記水性インクに水溶性染料を用いるのはインクの製造が容易、保存安定性に優れる、色調が良好で色濃度が高い、という利点がある。しかし、その一方、前記水溶性染料は、耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み（ブリード）を生じて著しく印字品質が低下したり、耐光性が悪い、という問題がある。

【0004】そこで、前記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば、特開昭56-157468号、特開平4-18468号、同10-110126号、同10-195355号等の各公報において提案されている。ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とは言えず、該水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを起こし易い、等の問題がある。また、これらの水性インクの場合、一般に色相が十分でなく、色調の不十分さに基づく色再現性に問題がある。

【0005】一方、特開昭58-45272号、特開平6-340835号、同7-268254号、同7-268257号、同7-268260号の各公報には、ウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。しかしながら、これらの場合、色調の不十分さに基づく色再現性が十分でなく、所望の濃度に染料を内包した時の染料内包ポリマー分散物の分散安定性や耐水性も必ずしも十分でない、という問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、取扱性、臭気性、安全性、耐水性、耐光性等に優れ、高記録濃度・高画質を可能とし、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色組成物、前記着色組成物を含み、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、該ノズル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、かつ耐水性、耐光性に優れるインクジェット用インク、及び、該インクジェット用インクを用い、高品質の記録が可能なインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0007】

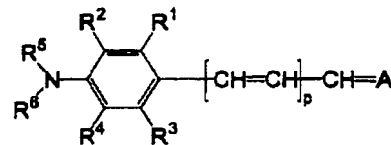
【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、  
<1> 下記一般式(1)で表される油溶性染料を含有することを特徴とする着色組成物である。

【0008】

【化5】

4

一般式(1)

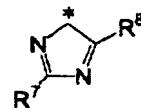


【0009】一般式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は各々独立に、水素原子または置換基を表し、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アシル基、アルカンスルホニル基またはアレーンスルホニル基を表す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>5</sup>、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>、R<sup>4</sup>とR<sup>6</sup>および／またはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が互いに結合して環を形成していてもよい。pは0～3のいずれかの整数を表す。Aは下記一般式(2)～(4)のいずれかで表される基を表す。

【0010】

【化6】

一般式(2)

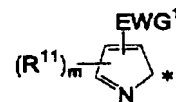


【0011】一般式(2)中、R<sup>7</sup>はアリール基または複素環基を表し、R<sup>8</sup>はアリール基、複素環基または-NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>を表し、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、アルカンスルホニル基、アレーンスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基またはアミノ基を表し、R<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>とが互いに結合して5～7員の含窒素環を形成してもよい。但し、R<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>とが同時に水素原子を表すことはない。\*は結合位置を表す。

【0012】

【化7】

一般式(3)

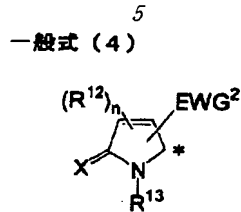


【0013】一般式(3)中、EWG<sup>1</sup>はハメットの置換基定数σ<sub>p</sub>値が0.30以上の電子吸引性基を表し、R<sup>11</sup>は置換基を表し、mは0～2のいずれかの整数を表す。R<sup>11</sup>とEWG<sup>1</sup>は互いに結合して環を形成してもよく、m=2の場合、2つのR<sup>11</sup>は互いに同一であっても、異なってもよい。\*は結合位置を表す。

【0014】

【化8】

50



【0015】一般式(4)中、EWG<sup>2</sup>はハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.30以上の電子吸引性基を表し、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>は各々独立に置換基を表し、nは0または1を表し、XはOまたはN-SO<sub>2</sub>-R<sup>14</sup>を表し、R<sup>14</sup>はアルキル基またはアリール基を表す。\*は結合位置を表す。

【0016】<2> 油性染料が水性媒体中に分散されてなる<1>に記載の着色組成物である。

<3> 沸点が150℃以上であり、かつ25℃における比誘電率が3~12である高沸点有機溶媒に溶解した油性染料を水性媒体中に分散してなる染料分散物を含む<2>に記載の着色組成物である。

<4> 油性染料と油性ポリマーとを含有する着色微粒子が水性媒体中に分散されてなる着色微粒子分散物を含む<2>に記載の着色組成物である。

<5> 着色微粒子分散物が高沸点有機溶媒を含有する<4>に記載の着色組成物である。

<6> 着色微粒子が、油性ポリマー中に油性染料が分散されてなる<4>又は<5>に記載の着色組成物である。

<7> インク組成物に用いられる<1>から<6>のいずれかに記載の着色組成物である。

<8> <1>から<7>のいずれかに記載の着色組成物を含むことを特徴とするインクジェット用インクである。

<9> <8>に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法である。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の着色組成物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法について説明する。

【0018】(着色組成物) 本発明の着色組成物は、前記一般式(1)で表される油性染料を含有することを特徴とする。

#### —油性染料—

以下に、前記一般式(1)で表される化合物について説明する。尚、以下の説明において、前記一般式(1)中に示される各基のうち、1つが以下の好ましい範囲である化合物が好ましく、より多くの基が以下の好ましい範囲である化合物がより好ましく、全ての基が以下の好ましい範囲である化合物が最も好ましい。

【0019】まず始めに、本発明において、以下の置換基群を包含する基を「R<sup>40</sup>」として定義する。前記置換

(4)

6

基群としては、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子など)、アルキル基(好ましくは炭素数1~40の直鎖又は分岐鎖アルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、1-オクチル基、トリデシル基など)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3~40のシクロアルキル基であり、例えば、シクロプロピル基、1-エチルシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-ノルボルニル基、1-アダマンチル基など)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~40のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、3-ブテン-1-イル基など)、アリール基(好ましくは炭素数6~32のアリール基であり、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基など)。

【0020】複素環基(好ましくは炭素数1~32の5~8員複素環基であり、例えば、2-チエニル基、4-ピリジル基、2-フリル基、2-ピリミジニル基、1-ピリジル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-イミダゾリル基、1-ピラゾリル基、ベンゾトリアゾール-2-イル基など)、シアノ基、シリル基(好ましくは炭素数3~40のシリル基であり、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリブチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、*t*-ヘキシルジメチルシリル基など)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~40のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、1-ブトキシ基、2-ブトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、ドデシルオキシ基など)、シクロアルキルオキシ基(好ましくは炭素数3~8のシクロアルキルオキシ基であり、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基など)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~40のアリールオキシ基であり、例えば、フェノキシ基、2-ナフトキシ基など)。

【0021】複素環オキシ基(好ましくは炭素数1~40の複素環オキシ基であり、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、2-フリルオキシ基など)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数1~40のシリルオキシ基であり、例えば、トリメチルシリルオキシ基、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基など)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~40のアシルオキシ基であり、例えば、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ドデカノイルオキシ基など)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数2~40のアルコキシカルボニルオキシ基であり、例えば、エトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基など)、シクロアルキルオキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数4~40のシクロアルキルオキシカルボニルオキシ基であり、例えば、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ基など)、アリー

(5)

7

ルオキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数7～40のアリールオキシカルボニルオキシ基であり、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基など）、カルバモイルオキシ基（好ましくは炭素数1～40のカルバモイルオキシ基であり、例えば、N、N-ジメチルカルバモイルオキシ基、N-ブチルカルバモイルオキシ基など）、

【0022】スルファモイルオキシ基（好ましくは炭素数1～40のスルファモイルオキシ基であり、例えば、N、N-ジエチルスルファモイルオキシ基、N-プロピルスルファモイルオキシ基など）、アルカンスルホニルオキシ基（好ましくは炭素数1～40のアルカンスルホニルオキシ基であり、例えば、メタンスルホニルオキシ基、ヘキサデカンスルホニルオキシ基など）、アレーンスルホニルオキシ基（好ましくは炭素数6～40のアレーンスルホニルオキシ基であり、例えば、ベンゼンスルホニルオキシ基など）、アシル基（好ましくは炭素数1～40のアシル基であり、例えば、ホルミル基、アセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、テトラデカノイル基など）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～40のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基など）、シクロアルキルオキシカルボニル基（好ましくは炭素数4～40のシクロアルキルオキシカルボニル基であり、例えば、シクロヘキシルオキシカルボニル基など）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～40のアリールオキシカルボニル基であり、例えば、フェノキシカルボニル基など）、

【0023】カルバモイル基（好ましくは炭素数1～40のカルバモイル基であり、例えば、カルバモイル基、N、N-ジブチルカルバモイル基、N-エチルーN-オクチルカルバモイル基、N-プロピルカルバモイル基など）、アミノ基（好ましくは炭素数32以下のアミノ基であり、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、N、N-ジオクチルアミノ基、テトラデシルアミノ基、オクタデシルアミノ基など）、アニリノ基（好ましくは炭素数6～40のアニリノ基であり、例えば、アニリノ基、N-メチルアニリノ基など）、複素環アミノ基（好ましくは炭素数1～40の複素環アミノ基であり、例えば、4-ピリジルアミノ基など）、カルボンアミド基（好ましくは炭素数2～40のカルボンアミド基であり、例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基など）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～40のウレイド基であり、例えば、ウレイド基、N、N-ジメチルウレイド基、N-フェニルウレイド基など）、イミド基（好ましくは炭素数10以下のイミド基であり、例えば、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基など）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～40のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニ

8

ルアミノ基、t-ブトキシカルボニルアミノ基、オクタデシルオキシカルボニルアミノ基など）、シクロアルキルオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数4～40のシクロアルキルオキシカルボニルアミノ基であり、例えば、シクロヘキシルオキシカルボニルアミノ基など）、

【0024】アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～40のアリールオキシカルボニルアミノ基であり、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基など）、スルホンアミド基（好ましくは炭素数1～40のスルホンアミド基であり、例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基など）、スルファモイルアミノ基（好ましくは炭素数1～40のスルファモイルアミノ基であり、例えば、N、N-ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-エチルーN-ドデシルスルファモイルアミノ基など）、アゾ基（好ましくは炭素数1～40のアゾ基であり、例えば、フェニルアゾ基など）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～40のアルキルチオ基であり、例えば、エチルチオ基、オクチルチオ基など）、シクロアルキルチオ基（好ましくは炭素数3～40のシクロアルキルチオ基であり、例えば、シクロヘキシルチオ基など）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～40のアリールチオ基であり、例えば、フェニルチオ基など）、複素環チオ基（好ましくは炭素数1～40の複素環チオ基であり、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2-ピリジルチオ基、1-フェニルテトラゾリルチオ基など）、アルキルスルフィニル基（好ましくは炭素数1～40のアルキルスルフィニル基であり、例えば、ドデカンスルフィニル基など）、

【0025】アレーンスルフィニル基（好ましくは炭素数6～40のアレーンスルフィニル基であり、例えば、ベンゼンスルフィニル基など）、アルカンスルホニル基（好ましくは炭素数1～40のアルカンスルホニル基であり、例えば、メタンスルホニル基、オクタンスルホニル基など）、アレーンスルホニル基（好ましくは炭素数6～40のアレーンスルホニル基であり、例えば、ベンゼンスルホニル基、1-ナフタレンスルホニル基など）、アルコキシスルホニル基（好ましくは炭素数1～40のアルコキシスルホニル基であり、例えば、メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基など）、シクロアルキルオキシスルホニル基（好ましくは炭素数3～40のシクロアルキルオキシスルホニル基であり、例えば、シクロプロピルオキシスルホニル基など）、アリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数6～40のアリールオキシスルホニル基であり、例えば、フェノキシスルホニル基、p-メチルフェノキシスルホニル基など）、スルファモイル基（好ましくは炭素数32以下のスルファモイル基であり、例えば、スルファモイル基、N、N-ジプロピルスルファモイル基、N-エチルーN

(6)

9

ードデシルスルファモイル基など)、スルホ基、ホスホニル基(好ましくは炭素数1~40のホスホニル基であり、例えば、フェノキシホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基など)、ホスフィノイルアミノ基(好ましくは炭素数2~40のホスフィノイルアミノ基であり、例えば、ジエトキシホスフィノイルアミノ基、ジオクチルオキシホスフィノイルアミノ基など)が挙げられる。

【0026】前記一般式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は各々独立に、水素原子または置換基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ が置換基を表す場合の置換基は、 $R^{40}$ として示したものと同一である。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は $R^{40}$ として示した基によってさらに置換されていてもよい。

【0027】 $R^1$ および $R^3$ は、好ましくは各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、アシルオキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルカンスルホニル基、アレーンスルホニル基またはスルファモイル基であり、更に好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボンアミド基、ウレイド基またはアルコキシカルボニルアミノ基である。最も好ましくは、 $R^1$ が水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニルアミド基またはウレイド基であり、 $R^3$ が水素原子である。これらの好ましい具体例は、 $R^{40}$ として例示した各基の具体例と同様である。

【0028】 $R^2$ および $R^4$ は、好ましくは各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボンアミド基、ウレイド基またはアルコキシカルボニルアミノ基であり、更に好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボンアミド基、ウレイド基またはアルコキシカルボニルアミノ基である。最も好ましくは水素原子である。これらの好ましい具体例は、 $R^{40}$ として例示した各基の具体例と同様である。

【0029】前記一般式(1)中、 $R^5$ および $R^6$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アシル基、アルカンスルホニル基またはアレーンスルホニル基を表す。これらの好ましい具体例は、 $R^{40}$ として例示した中のアルキル基、アリール基、複素環基、アシル基、アルカンスルホニル基およびアレーンスルホニル基の各具体例と同様である。また、 $R^5$ および $R^6$ は $R^{40}$ で示される基によって、さらに置換されていてもよ

10

い。

【0030】 $R^5$ および $R^6$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基であるのが好ましく、水素原子、アルキル基またはアリール基であるのが更に好ましく、アルキル基であるのが最も好ましい。

【0031】前記一般式(1)中、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^2$ と $R^5$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^4$ と $R^6$ および $R^3$ と $R^4$ のいずれかが互いに結合して環を形成していてもよい。 $R^1$ と $R^2$ および/または $R^3$ と $R^4$ が互いに結合して環を形成している場合は、5員または6員のベンゼン環等の芳香族環を形成しているか、あるいはピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環およびピリミジン環等の芳香族複素環を形成しているのが好ましい。 $R^2$ と $R^5$ および/または $R^4$ と $R^6$ が互いに結合して環を形成している場合は、5~7員の飽和環を形成しているのが好ましく、5または6員の飽和環を形成しているのが更に好ましい。 $R^5$ と $R^6$ が互いに結合して環を形成している場合は、5~7員の飽和環を形成しているのが好ましく、ピコリジン環、ピペリジン環またはモルホリン環を形成しているのが好ましい。

【0032】前記一般式(1)中、 $p$ は0~3のいずれかの整数を表し、0、1または2であるのが好ましく、0または1であるのがより好ましい。

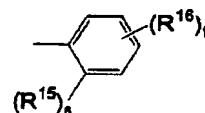
【0033】前記一般式(1)中、 $A$ は前記一般式(2)~(4)のいずれかで表される基を表す。一般式(2)中、 $R^7$ はアリール基または複素環基を表す。これらの好ましい具体例は、 $R^{40}$ として例示した中のアリール基および複素環基の各具体例と同様である。また、 $R^7$ は $R^{40}$ で示される基によって、さらに置換されていてもよい。

【0034】一般式(2)中、 $R^7$ は好ましくは、下記一般式(5)で表される基である。

【0035】

【化9】

一般式(5)



【0036】前記一般式(5)中、 $R^{15}$ は $-OH$ または $-NR^9R^{10}$ を表し、 $R^9$ および $R^{10}$ は前記一般式(2)中の後述する $R^9$ および $R^{10}$ と各々同義である。 $R^{16}$ は置換基を表し、 $s$ は0または1を表し、 $t$ は0~4のいずれかの整数を表す。

【0037】 $R^{15}$ は $-NR^9R^{10}$ を表すのが好ましい。 $R^{16}$ が表す置換基は、 $R^{40}$ で表される基と同じである。中でも、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルキル基、アルコキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコ



(7)

11

キシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルコキシスルホニルアミノ基またはヒドロキシル基が好ましい。sは好ましくは1であり、tは好ましくは0である。

【0038】前記一般式(2)中、 $R^8$ はアリール基、複素環基または $-NR^9R^{10}$ を表す。 $R^8$ がアリール基または複素環基を表す場合、それらは、 $R^7$ の説明の中で定義したものと同義である。

【0039】 $R^9$ および $R^{10}$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、アルカンスルホニル基、アレーンスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基またはアミノ基を表す。これらの好ましい具体例は、 $R^{40}$ として示した中の各基の各具体例と同様である。また、 $R^9$ および $R^{10}$ は $R^{40}$ で示される基によって、さらに置換されていてもよい。さらに、 $R^9$ と $R^{10}$ とが互いに結合して5〜7員の含窒素環を形成してもよい。但し、 $R^9$ と $R^{10}$ とが同時に水素原子を表すことはない。

【0040】 $R^9$ は水素原子であるのが好ましい。 $R^{10}$ は炭素数1〜36のアシル基、炭素数1〜36のアルカンスルホニル基もしくはアレーンスルホニル基、炭素数1〜36のカルバモイル基、炭素数2〜36のアルコキシカルボニル基であるのが好ましい。

【0041】前記一般式(3)中、 $EWG^1$ はハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.30以上の電子吸引性基を表す。ここでいうハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値としては、Hansch, C. Leoらの報告(例えば、J. Med. Chem. 16, 1207 (1973); ibid. 20, 304 (1977))に記載の値を用いるのが好ましい。

【0042】前記 $\sigma_p$ 値が0.30以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アシル基、カルバモイル基、ホスホノ基、アルコキシカルボニル基、ホスホニル基、スルファモイル基、アルカンスルホニル基、アレーンスルホニル基、パーフルオロアルキル基等を挙げることができる。具体的な基の $\sigma_p$ 値を例示すると、シアノ基 0.66、ニトロ基 0.78、アセチル基 0.50、メトキシカルボニル基 0.45、メタンスルホニル基 0.72、 $CF_3$ 基 0.54、カルバモイル基 0.36である。

【0043】 $EWG^1$ はシアノ基、アルカンスルホニル

12

基、アレーンスルホニル基、アシル基、パーフルオロアルキル基、カルバモイル基またはアルコキシカルボニル基であるのが好ましく、シアノ基、パーフルオロアルキル基またはカルバモイル基であるのがより好ましい。

【0044】前記一般式(3)中、 $R^{11}$ は置換基を表す。該置換基としては、 $R^{40}$ として示した基と同じである。 $R^{11}$ は $R^{40}$ で示される基によって、さらに置換されていてもよい。

【0045】前記一般式(3)中、mは0〜2のいずれかの整数を表す。

【0046】 $R^{11}$ と $EWG^1$ は互いに結合して環を形成してもよく、m=2の場合、2つの $R^{11}$ は互いに同一であっても、異なってもよい。

【0047】前記一般式(4)中、 $EWG^2$ はハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.30以上の電子吸引性基を表す。詳しくは、一般式(3)中で定義した $EWG^1$ と同義である。

【0048】前記一般式(4)中、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は各々独立に置換基を表す。該置換基としては、 $R^{40}$ として示した基と同じである。 $R^{12}$ および $R^{13}$ は $R^{40}$ で示される基によって、さらに置換されていてもよい。 $R^{12}$ としては、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.30以上の置換基であるのが好ましい。 $R^{13}$ としては炭素数1〜30のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基または炭素数6〜30のアリール基が好ましい。

【0049】前記一般式(4)中、nは0または1を表す。nは0であるのが好ましい。

【0050】前記一般式(4)中、XはO(酸素原子)または $N-SO_2-R^{14}$ を表す。 $R^{14}$ はアルキル基またはアリール基を表す。前記アルキル基およびアリール基の好ましい具体例は、 $R^{40}$ として例示した中の各基の各具体例と同様である。

【0051】前記一般式(2)〜(4)中、\*は結合位置、即ち、一般式(1)中のAとしての結合位置を表す。

【0052】中でも、Aは前記一般式(3)で表される基であるのが好ましい。

【0053】以下に、前記一般式(1)で表される化合物の具体例(例示化合物(1)〜(40))を示すが、本発明に以下の具体例によって限定されるものではない。

【0054】

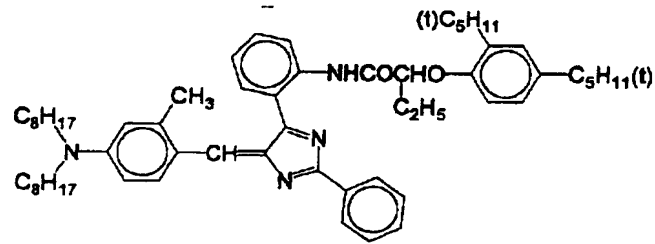
【化10】

(8)

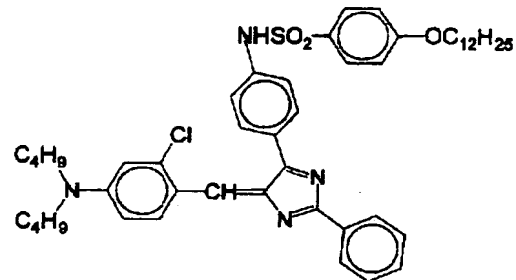
13

14

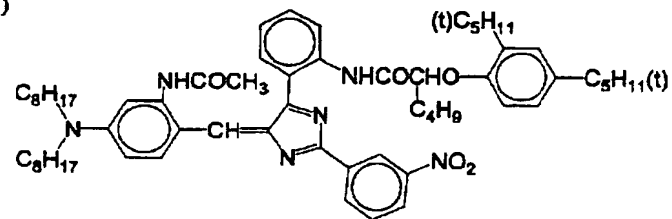
(1)



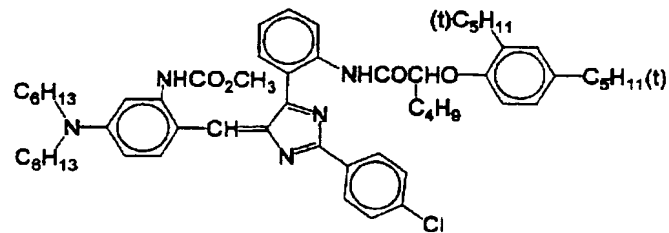
(2)



(3)



(4)

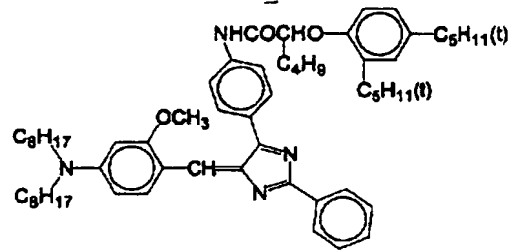


【化 1 1】

【0055】

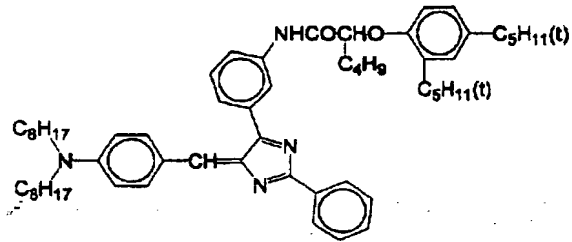
(9)

15  
(5)

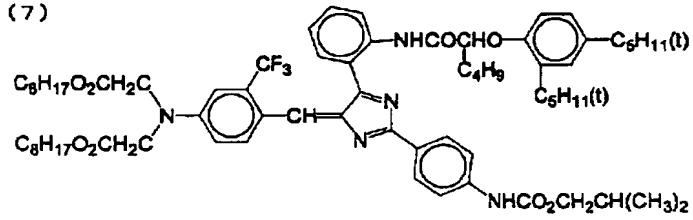


16

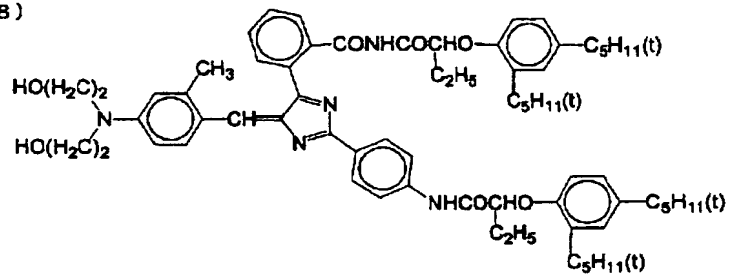
(6)



(7)



(8)

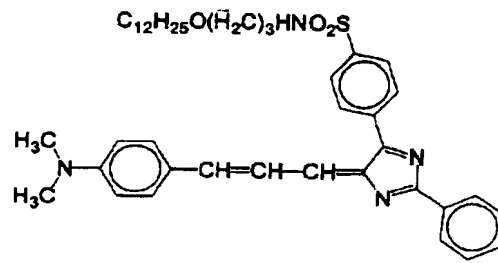


【0056】

【化12】

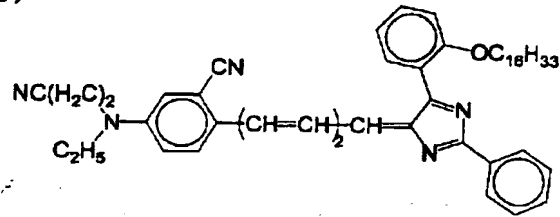
(10)

17  
(9)

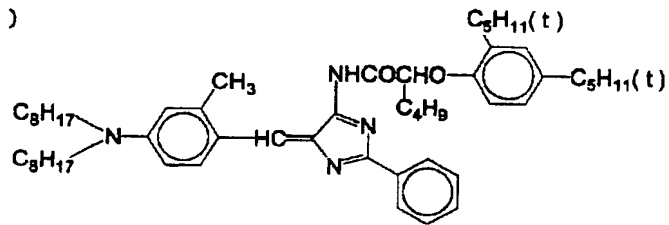


18

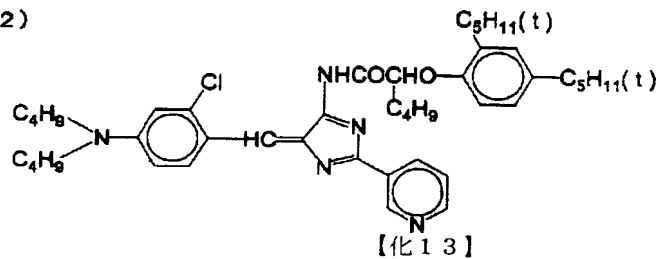
(10)



(11)



(12)



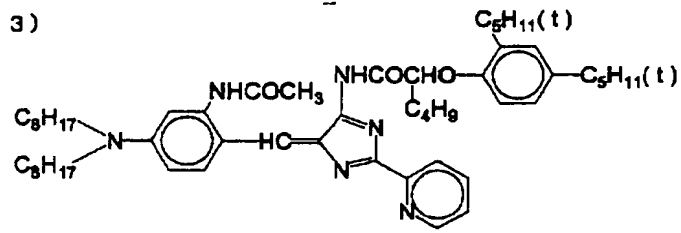
【0057】

【化13】

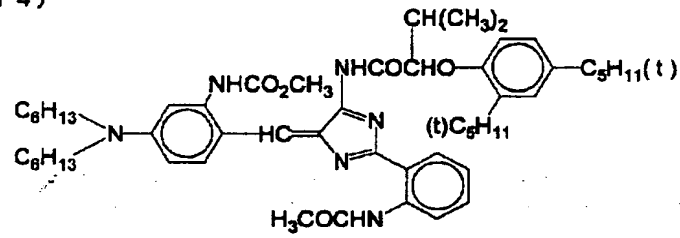
(11)

19  
(13)

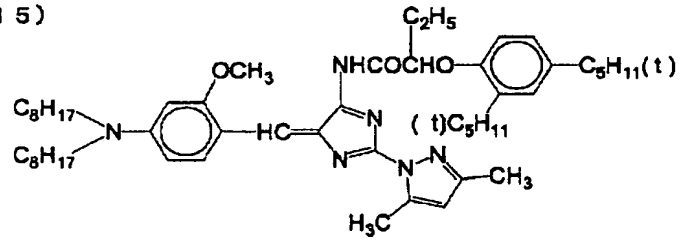
20



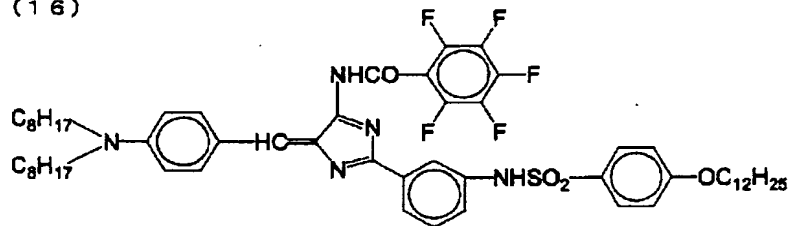
(14)



(15)



(16)



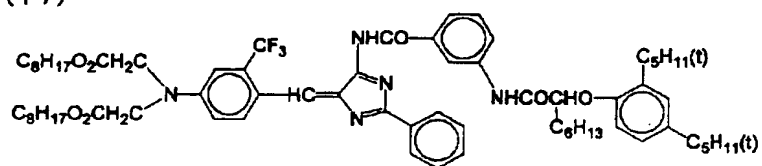
【0058】

【化14】

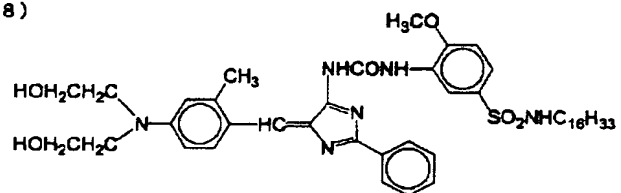
(12)

21  
(17)

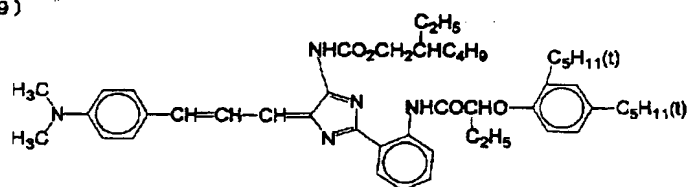
22



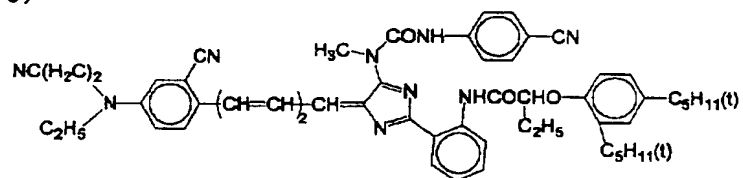
(18)



(19)



(20)



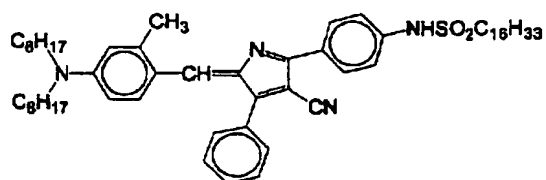
【0059】

【化15】

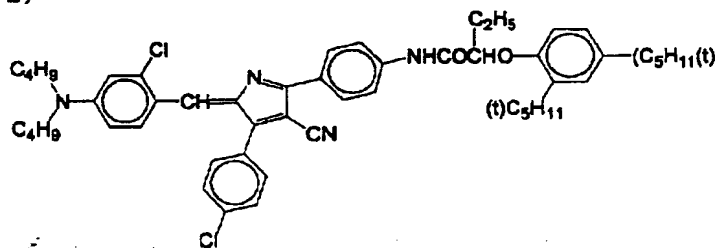
(13)

23  
(21)

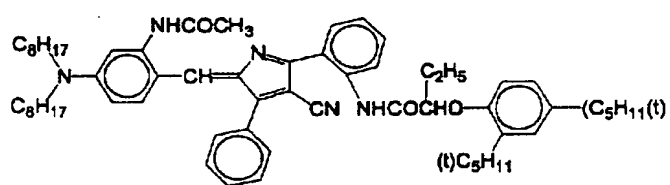
24



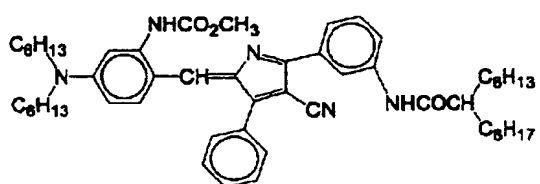
(22)



(23)



(24)



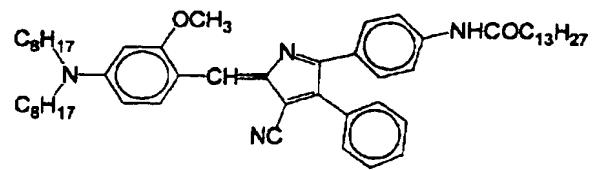
【0060】

【化16】

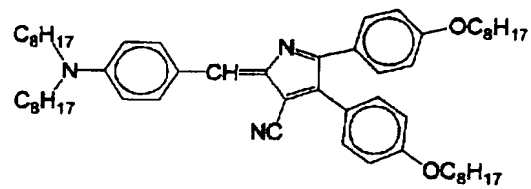
(14)

25  
(25)

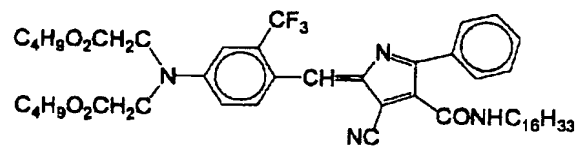
26



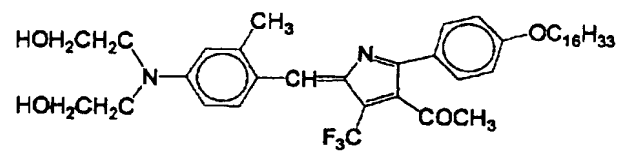
(26)



(27)



(28)



【0061】

【化17】

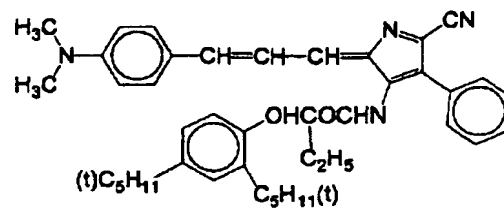


(15)

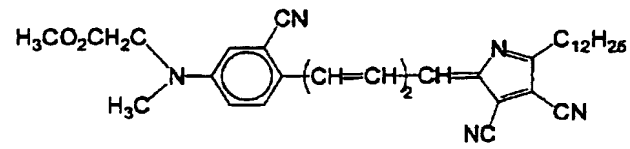
27

28

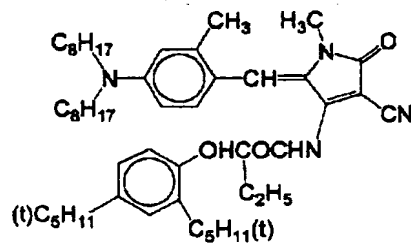
(29)



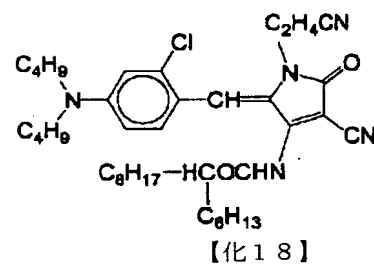
(30)



(31)



(32)



【0062】

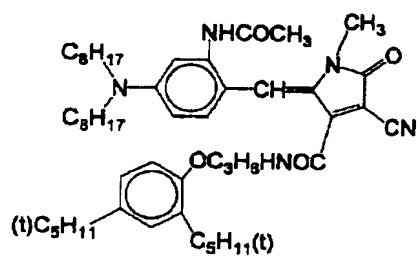
【化18】

(16)

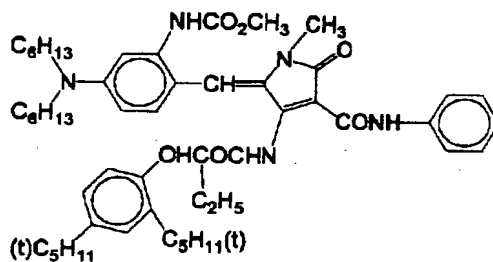
29

(33)

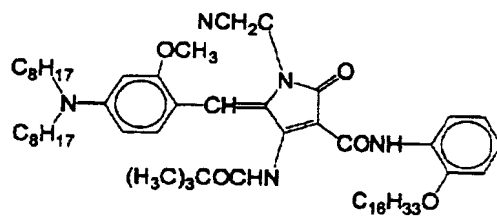
30



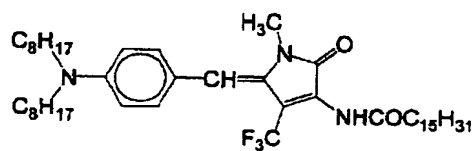
(34)



(35)



(36)

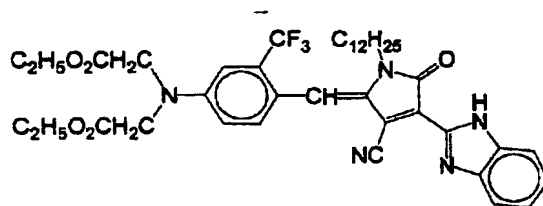


【0063】

30

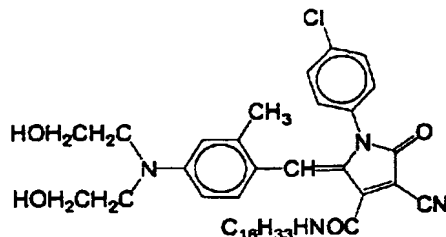
【化19】

(17)

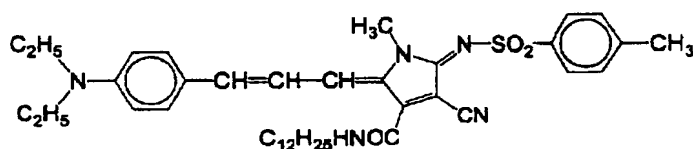
31  
(37)

32

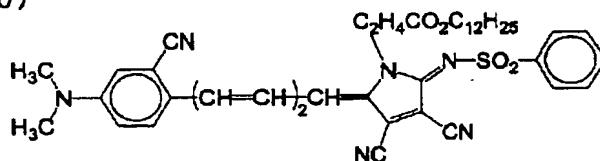
(38)



(39)



(40)



【0064】前記一般式(1)で表される化合物は、既知の方法により、容易に合成することができる。例えば、前記一般式(1)中のAの部分構造に相当するカプラー化合物を試薬として用いることによって、容易に合成することができる。前記カプラー化合物としては、具体的には、特開昭63-226653号公報、特開平3-219242号公報、同4-188137号公報、同4-190347号公報に記載された化合物を使用することができる。

【0065】本発明の着色組成物は、前記一般式(1)で表される油性染料が、水性媒体に分散されてなるのが好ましい。前記水性媒体としては、少なくとも水を含むしていればよく、具体的には、水、又は、水と水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて、界面活性剤、乾燥防止剤(湿潤剤)、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものが好適に挙げられる。

【0066】本発明の着色組成物は、着色微粒子分散物を含む態様又は染料分散物を含む態様が好ましい。

【0067】ー着色微粒子分散物ー

前記着色微粒子分散物は、前記油性染料と油性ポリマーとを含有する着色微粒子を前記水性媒体に分散してなる。

【0068】前記油性ポリマーとしては、特に制限はなく従来公知のものを適宜選択することができ、例え

ば、ビニルポリマー、縮合系ポリマー(ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート)などが挙げられる。

【0069】前記油性ポリマーとしては、水不溶性型、水分散(自己乳化)型、水溶性型のいずれであってもよいが、着色微粒子の製造容易性、分散安定性等の点で水分散型のものが好ましい。

【0070】前記水分散型のポリマーとしては、イオン性ポリマー、非イオン性分散性基含有型ポリマー、これらの混合型ポリマー、のいずれであってもよい。

【0071】前記イオン性ポリマーとしては、三級アミノ基等のカチオン性基を有するポリマーや、カルボン酸、スルホン酸等のアニオン性の解離性基を含有するポリマーが挙げられる。前記非イオン性分散性基含有型ポリマーとしては、ポリエチレンオキシ基等の非イオン性分散性基を含有するポリマーが挙げられる。これらの中でも、着色微粒子の分散安定性の点で、アニオン性の解離性基を含有するイオン性ポリマー、非イオン性分散性基含有型ポリマー、これらの混合型ポリマーが好ましい。

【0072】前記ビニルポリマーを形成するモノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類(エステル基としては、置換基を有していてもよいアルキル基及びアリール基のエステル基であり、

30

40

50

(18)

33

アルキル基、アリール基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、*tert*-オクチル、2-クロロエチル、シアノエチル、2-アセトキシエチル、テトラヒドロフルフリル、5-ヒドロキシペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、ノルボルニル、ベンジル、ヒドロキシエチル、3-メトキシブチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、1, 1, 2, 2, 4-テトラフルオロエチル、パーフルオロデシル、フェニル、2, 4, 5-トリメチルフェニル、4-クロロフェニル等)等のビニルエステル類、などが挙げられる。

【0073】前記ビニルエステル類としては、例えば、脂肪族カルボン酸ビニルエステル(具体的には、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート等)、芳香族カルボン酸ビニルエステル(具体的には、安息香酸ビニル、4-メチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル等)、などが挙げられ、これらは置換基を有していてもよい。

【0074】前記ビニルポリマーを形成する他のモノマーとしては、例えば、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、その他のモノマー、などが挙げられる。

【0075】前記アクリルアミド類としては、具体的には、アクリルアミド、*N*-モノ置換アクリルアミド、*N*, *N*-ジ置換アクリルアミド(該置換基としては、アルキル基、アリール基、シリル基などが挙げられ、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-オクチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、エトキシエチル基、フェニル基、2, 4, 5-テトラメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、トリメチルシリル基、これらは更に置換基を有していてもよい。)、などが挙げられる。

【0076】前記メタクリルアミド類としては、具体的には、メタクリルアミド、*N*-モノ置換メタクリルアミド、*N*, *N*-ジ置換メタクリルアミド(該置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-オクチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、エトキシエチル基、フェニル基、2, 4, 5-トリメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、トリメチルシリル基、これらは更に置換基を有していてもよい。)、などが挙げられる。

【0077】前記オレフィン類としては、オレフィン類(例えば、エチレン、プロピレン、1-ペンテン、塩化ビニル、ビニリデン、イソプレン、クロロブレン、ブタジエン)、スチレン類(例えば、スチレン、メチルスチ

34

レン、イソプロピルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン)、ビニルエーテル類(例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル)などが挙げられる。

【0078】前記その他のモノマーとしては、クロトン酸エステル類、イタコン酸エステル類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、*N*-ビニルオキサゾリドン、*N*-ビニルピロリドン、ビニリデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデン、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、などが挙げられる。

【0079】イオン性基を有するモノマーとしては、アニオン性基を有するモノマー、カチオン性基を有するモノマーが挙げられる。前記アニオン性の解離性基を有するモノマーとしては、例えば、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー、などが挙げられる。

【0080】前記カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸、イタコン酸モノアルキルエステル(例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチル)、マレイン酸モノエステル(例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル)、などが挙げられる。

【0081】前記スルホン酸モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシアルカンスルホン酸(例えば、アクリロイルオキシエタンスルホン酸、アクリロイルオキシプロパンスルホン酸)、メタクリロイルオキシアルカンスルホン酸(例えば、メタクリロイルオキシエタンスルホン酸、メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸)、アクリルアミドアルカンスルホン酸(例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)、メタクリルアミドアルカンスルホン酸(例えば、2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸)などが挙げられる。

【0082】前記リン酸モノマーとしては、例えば、ビニルホスホン酸、メタクリロイルオキシエチルホスホン酸、などが挙げられる。

【0083】これらの中でも、前記アニオン性基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミド

(19)

35

ルキルスルホン酸、メタクリルアミドアルキルスルホン酸、が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸が、より好ましい。

【0084】前記カチオン性基を有するモノマーとしては、例えば、ジアルキルアミノエチルアクリレート、ジアルキルアミノエチルメタクリレート等の三級アミノ基を有するモノマー、などが挙げられる。

【0085】前記非イオン性分散性基を有するモノマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとカルボン酸モノマーとのエステル類、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとスルホン酸モノマーとのエステル類、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとりん酸モノマーとのエステル類、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとイソシアネート基含有モノマーから形成されるビニル基含有ウレタン類、ポリビニルアルコール構造を含有するマクロモノマー類、などが挙げられる。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキシ部の繰り返し数としては8~50が好ましく、10~30がより好ましい。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基の炭素数としては1~20が好ましく、1~12がより好ましい。

【0086】次に、前記縮合系ポリマーについて詳細に説明する。前記ポリウレタンは、基本的にはジオール化合物とジイソシアネート化合物とを原料に重付加反応により合成される。前記ジオール化合物の具体例としては、非解離性のジオールとして、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2, 2, -ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、3, 3-ジメチル-1, 2-ブタンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、1, 2-オクタジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール（平均分子量=200、300、400、600、1000、1500、4000）、ポリプロピレングリコール（平均分子量=200、400、1000）、ポリエステルポリオール、4, 4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2, 2-

36

プロパン、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、などが挙げられる。

【0087】前記アニオン性基を有するジオール化合物としては、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸、2, 5, 6-トリメトキシ-3, 4-ジヒドロキシヘキササン酸、2, 3-ジヒドロキシ-4, 5-ジメトキシペンタン酸、2, 4-ジ（2-ヒドロキシ）エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸、及びこれらの塩などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0088】前記ジイソシアネート化合物の好ましい具体例としては、エチレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサジイソシアネート、2, 4-トルレンジイソシアネート、1, 3-キシレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、などが挙げられる。

【0089】前記ポリエステルは、基本的にはジオール化合物とジカルボン酸化合物とから脱水縮合して容易に合成される。

【0090】前記ジカルボン酸化合物の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ジメチルマロン酸、アジピン酸、ピメリン酸、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルコハク酸、アセトンジカルボン酸、セバシン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2-ブチルテレフタル酸、テトラクロロテレフタル酸、アセチレンジカルボン酸、ポリ（エチレンテレフタレート）ジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、 $\omega$ -ポリ（エチレンオキシ）ジカルボン酸、p-キシレンジカルボン酸、などが挙げられる。これらの化合物は、前記ジオール化合物と重縮合を行う際に、カルボン酸のアルキルエステル（例えば、ジメチルエステル）やジカルボン酸の酸塩化物の形で用いてもよいし、無水マレイン酸や無水コハク酸、無水フタル酸のように酸無水物の形で用いてもよい。

【0091】スルホン酸基を有するジカルボン酸化合物及びジオール化合物の好ましい例としては、スルホフタル酸類（例えば、3-スルホフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、2-スルホテレフタル酸等）、スルホコハク酸、スルホナフタレンカルボン酸類（例えば、4-スルホ-1, 8-ナフタレンジカルボン酸、7-スルホ-1, 5-ナフタレンカルボン酸等）、2, 4-ジ（2-ヒドロ

(20)

37

キシ) エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸、及びこれらの塩、などが挙げられる。

【0092】前記ジオール化合物としては、前記ポリウレタンにおいて説明したジオール類と、同じ群から選ばれる化合物を用いられる。前記ポリエステル類の代表的な合成法は、前記ジオール類とジカルボン酸若しくはその誘導体との縮合反応であるが、ヒドロキシカルボン酸(例えば、1, 2-ヒドロキシステアリン酸等)を縮合して得ることもできるし、環状のエーテルとラクトン類の開環重合法(講座重合反応6 開環重合(I) 三枝武夫著(化合同人、1971年)に詳しい)等の方法で得られるポリエステルも、本発明に好適に用いられる。

【0093】前記ポリアミドは、ジアミン化合物とジカルボン酸化合物の重縮合、アミジカルボン酸化合物の重縮合、ラクタム類の開環重合、等によって得ることができる。前記ジアミン化合物としては、エチレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、キシリレンジアミン、などが挙げられる。前記アミノカルボン酸としては、グリシン、アラニン、フェニルアラニン、 $\omega$ -アミノヘキサン酸、 $\omega$ -アミノデカン酸、 $\omega$ -アミノウンデカン酸、アントラニル酸等が挙げられる。前記開環重合に用いられる単量体としては、 $\omega$ -カプロラクタム、アゼチジノン、ピロリドン、などが挙げられる。前記ジカルボン酸化合物としては、前記ポリエステルにおいて説明したジカルボン酸類と、同じ群から選ばれる化合物が用いられる。

【0094】前記ポリウレアは、基本的にはジアミン化合物とジイソシアネート化合物の重付加、ジアミン化合物と尿素との脱アンモニア反応、によって得ることができる。原料である前記ジアミン化合物としては、前記ポリアミドにおいて説明したジアミン類と同じ群から選ばれる化合物を用いることができる。原料である前記ジイソシアネート化合物としては、前記ポリウレタンにおいて説明したジイソシアネート類と、同じ群から選ばれる化合物を用いることができる。

【0095】前記ポリカーボネートは、基本的にはジオール化合物と、ホスゲン若しくは炭酸エステル誘導体(例えば、ジフェニルカーボネート等の芳香族エステル等)、を反応させることにより得ることができる。原料であるジオール化合物としては、前記のポリウレタンにおいて説明したジオール類と、同じ群からなる化合物が用いられる。

【0096】前記油性ポリマーは、必要な構成原料を一種づつ用いてもよいし、種々の目的(例えば、ポリマーのガラス転移温度( $T_g$ )の調整や溶解性、染料との

38

相溶性、分散物の安定性等)に応じて、それぞれ二種以上を任意の割合で用いることができる。

【0097】前記油性ポリマーの中でも、前記イオン性基を有するものが好ましく、該イオン性基としては、カルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を有するものが、より好ましい。前記イオン性基としてカルボキシル基を有するものが、特に好ましい。

【0098】また、前記各々のポリマーの重合後に、ヒドロキシ基、アミノ基等の反応性基に対して酸無水物(例えば、マレイン酸等)を作用させて、反応によってイオン性の基を導入することもできる。

【0099】前記イオン性基の含量としては、0.1~3.0mmol/gが好ましい。前記含量が少ない場合には、ポリマーの自己乳化性が小さく、含量が多い場合には水溶性が高くなり、染料の分散に適さない傾向にある。

【0100】なお、前記イオン性基として、前記アニオン性基としては、更に、アルカリ金属(例えば、ナトリウム、カリウム等)又はアンモニウムイオンなどの塩であってもよく、前記カチオン性基としては、更に、有機酸(例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等)、無機酸(例えば、塩酸、硫酸、リン酸)などの塩であってもよい。

【0101】前記油性ポリマーとしては、油性染料との相溶性の付与、優れた分散安定性の付与の観点、及びイオン性の基の導入の容易さ等を勘案すると、ビニルポリマー、ポリウレタン、ポリエステル等が、特に好ましい。

【0102】前記ビニルポリマーの具体例(PA-1)~(PA-41)を、以下に列挙する。括弧内の比は質量比を表す。本発明は、これらの具体例に、何ら限定されるものではない。

【0103】(PA-1)メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体(50:50)

(PA-2)ブチルアクリレート-スチレン共重合体(50:50)

(PA-3)ポリ $n$ -ブチルメタクリレート

(PA-4)ポリイソプロピルメタクリレート

(PA-5)ポリ(4-tert-ブチルフェニルアクリレート

(PA-6) $n$ -ブチルメタクリレート-N-ビニル-2-ピロリドン共重合体(90:10)

(PA-7)メチルメタクリレート-塩化ビニル共重合体(70:30)

(PA-8)イソブチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体(55:45)

(PA-9)酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体(85:15)

(PA-10) $n$ -ブチルアクリレート-メチルメタクリレート- $n$ -ブチルメタクリレート共重合体(35:

(21)

39

35:30)

(PA-11) エチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート共重合体 (70:30)

(PA-12) tert-ブチルメタクリルアミド-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体 (60:30:10)

(PA-13) n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体 (80:20)

(PA-14) sec-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体 (85:15)

(PA-15) イソプロピルアクリレート-アクリル酸共重合体 (90:10)

【0104】 (PA-16) ブチルメタクリレート-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体 (85:5:10)

(PA-17) イソブチルメタクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-アクリル酸共重合体 (60:30:10)

(PA-18) n-ブチルメタクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート-アクリル酸共重合体 (75:20:5)

(PA-19) メチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体 (50:45:5)

(PA-20) 3-メトキシブチルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体 (35:50:15)

(PA-21) エチルアクリレート-フェニルメタクリレート-アクリル酸共重合体 (72:25:13)

(PA-22) イソブチルメタクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (エチレンオキシ鎖繰り返し数23) のメタクリル酸エステル-アクリル酸共重合体 (70:20:10)

(PA-23) エチルメタクリレート-アクリル酸共重合体 (95:5)

(PA-24) イソブチルアクリレート-メトキシスチレン-アクリル酸共重合体 (75:15:10)

(PA-25) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-アクリル酸共重合体 (60:30:10)

(PA-26) 2, 2, 2-テトラフルオロエチルメタクリレート-メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (25:60:15)

(PA-27) エチルメタクリレート-2-エトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (75:15:15)

(PA-28) tert-オクチルアクリルアミド-プロピルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (20:65:15)

(PA-29) n-ブチルメタクリレート-ジフェニル-2-メタクリロイルオキシジエチルホスホネート-メタクリル酸共重合体 (80:5:15)

(PA-30) n-ブチルメタクリレート-フェニル

40

アクリルアミド-メタクリル酸共重合体 (70:15:15)

【0105】 (PA-31) n-ブチルメタクリレート-N-ビニルピロリドン-メタクリル酸共重合体 (70:15:15)

(PA-32) n-ブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体 (90:10)

(PA-33) イソブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体 (90:10)

10 (PA-34) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体 (90:10)

(PA-35) イソブチルアクリレート-n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体 (70:20:10)

(PA-36) エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (60:30:10)

20 (PA-37) tert-ブチルアクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (50:40:10)

(PA-38) tert-ブチルアクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (エチレンオキシ鎖繰り返し数23) のメタクリル酸エステル-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (60:30:10)

(PA-39) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (60:30:10)

30 (PA-40) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体 (98:12)

(PA-41) n-ブチルメタクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体 (50:35:15)

【0106】 前記縮合系ポリマーの具体例 (PC-1) ~ (PC-21) について、原料モノマーの形で以下に例示する (ただしPC-17以降はポリマーの形で例示) が、本発明は、これらに限定されるものではない。

40 各ポリマーにおける酸性基はすべて非解離形で表す。又、ポリエステル、ポリアミド等の縮合反応により生成するものについては、構成成分は原料の如何にかかわらず、すべてジカルボン酸、ジオール、ジアミン、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸等で表記する。括弧内の比は各成分のモル百分率比を意味する。

【0107】 (PC-1) トルエンジイソシアネート/エチレングリコール/1, 4-ブタンジオール (50/15/35)

50 (PC-2) トルエンジイソシアネート/ヘキサメチレン

(22)

41

ジイソシアネート/エチレングリコール/ポリエチレングリコール (Mw=600) 1, 4-ブタンジオール (40/20/10/20)

(PC-3) 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/エチレングリコール/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (40/10/20/20/10)

(PC-4) 1, 5-ナフタレンジイソシアネート/ブタンジオール/4, 4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2, 2'-プロパン/ポリプロピレングリコール (Mw=400)/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (50/20/5/10/15)

(PC-5) イソホロンジイソシアネート/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (50/20/20/10)

(PC-6) ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/ブタンジオール/2, 4-ジ(2-ヒドロキシ) エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸 (40/10/10/33/7)

(PC-7) テレフタル酸/イソフタル酸/シクロヘキサンジメタノール/1, 4-ブタンジオール/エチレングリコール (25/25/25/15/10)

42

(PC-8) テレフタル酸/イソフタル酸/4, 4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2, 2'-プロパン/テトラエチレングリコール/エチレングリコール (30/20/20/15/15/)

(PC-9) テレフタル酸/イソフタル酸/4, 4'-ベンゼンジメタノール/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール (25/25/25/15/10)

(PC-10) テレフタル酸/イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール (24/24/2/25/25)

(PC-11) 11-アミノウンデカン酸 (100)

(PC-12) ポリ(12-アミノドデカン酸) と無水マレイン酸との反応物

(PC-13) ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸 (50/50)

(PC-14) N, N-ジメチルエチレンジアミン/アジピン酸/シクロヘキサンジカルボン酸 (50/20/30)

(PC-15) トルエンジイソシアネート/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジアミン (30/20/50)

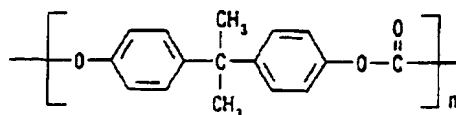
(PC-16) ヘキサメチレンジアミン/ノナメチレンジアミン/尿素 (25/25/50)

【0108】

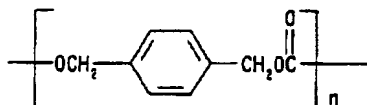
【化20】



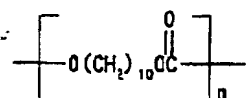
(23)

43  
PC-17

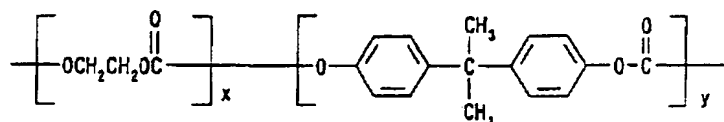
PC-18



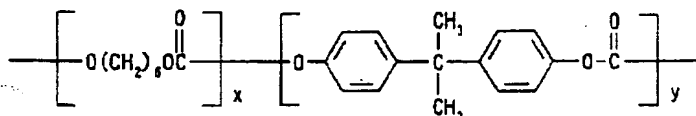
PC-19



PC-20

 $x/y=70/30$ 

PC-21

 $x/y=60/40$ 

【0109】前記油溶性ポリマーの分子量(Mw)としては、通常1000~200000であり、2000~50000が好ましい。前記分子量が、1000未満であると、安定な着色微粒子分散物を得るのが難しくなる傾向にあり、200000を超えると、有機溶媒への溶解性が悪くなったり、有機溶媒溶液の粘度が増加して分散し難くなる傾向にある。

【0110】次に、前記着色微粒子分散物の調製について説明する。前記着色微粒子分散物は、前記油溶性染料と前記油溶性ポリマーとを水系媒体(少なくとも水を含む液)中に、着色微粒子の形で分散させることにより製造することができる。例えば、予め前記油溶性ポリマーのラテックスを調製し、これに前記油溶性染料を含浸させる方法、あるいは共乳化分散法、などが挙げられる。これらの中でも、前記共乳化分散法が好ましい。前記共乳化分散法としては、前記油溶性ポリマーと前記油溶性染料とを含有する有機溶媒に水を添加すること、及び、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかによって該有機溶媒を乳化させ微粒子化させる方法がより好ましい。

【0111】なお、前記ラテックスとは、水に不溶な前

記油溶性ポリマーが微細な粒子として水系媒体中に分散したものを意味する。前記分散の状態としては、前記油溶性ポリマーが前記水系媒体中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、前記油溶性ポリマーが分子中に部分的に親水的な構造を持ち、分子鎖自身が分子状分散したもの、などのいずれであってもよい。

【0112】ここで、予め前記ポリマーラテックスを調製し、これに前記油溶性染料を含浸させる方法について説明する。この方法の第一の例としては、ポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機溶媒に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ポリマーラテックスを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第二の例としては、ポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記ポリマーラテックスと前記染料微粒子分散液とを混合し着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第三の例としては、特開昭55-139471号

(24)

45

公報に記載されている方法が挙げられる。

【0113】ここで、前記乳化分散法について説明する。この方法の第一の例は、有機溶媒に前記油性染料と油性ポリマーを溶解した溶液を調製する第一の工程と、ポリマーと染料を含む該有機溶剤溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第二の工程とを含む。この方法の第二の例は、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製する第一の工程と、有機溶剤に油性ポリマーを溶解したポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第三の例は、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製しこの染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散物を調製する第一の工程と、有機溶剤に油性ポリマーを溶解しポリマー溶液を調製し、このポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合してポリマー微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記染料微粒子分散物前記ポリマー微粒子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第四の例は、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第一の工程と、有機溶剤に油性ポリマーを溶解したポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記染料微粒子分散液と前記ポリマー溶液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第五の例は、前記油性染料と油性ポリマーに対して、少なくとも水を含む液とを混合して、直接、着色微粒子分散物を調製する工程を含む。

【0114】前記油性ポリマーの前記着色微粒子分散物における使用量としては、前記油性染料100質量部に対し、10～1000質量部が好ましく、50～600質量部がより好ましい。前記ポリマーの使用量が、10質量部未満であると、微細で安定な分散が難しくなる傾向にあり、1000質量部を超えると、着色微粒子分散物中の油性染料の割合が少なくなり、着色微粒子分散液を水系インクとして使用した場合に配合設計上余裕がなくなる傾向にある。

【0115】前記着色微粒子分散物を製造する際に用いる有機溶剤としては、特に制限はなく、前記油性染料や前記油性ポリマーの溶解性にに基づき、適宜選択することができる。前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テ

46

トラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコール系溶剤、などが挙げられる。前記有機溶剤は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよく、水との混合溶剤であってもよい。

【0116】前記有機溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば、特に制限はないが、前記油性ポリマー100質量部に対し、10～2000質量部が好ましく、100～1000質量部がより好ましい。前記有機溶剤の使用量が、10質量部以下であると、着色微粒子の微細で安定な分散が困難となる傾向にあり、2000質量部を超えると、前記有機溶媒を除去するための脱溶媒と濃縮の工程は必須かつ煩雑となり、配合設計上余裕がなくなる傾向がある。

【0117】前記有機溶剤は、該有機溶剤の水に対する溶解度が10%以下である場合、あるいは該有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の安定性の点から除去されるのが好ましい。前記有機溶剤の除去は、常圧～減圧条件において10℃～100℃で行うことができ、常圧条件において40℃～100℃、あるいは減圧条件下において10℃～50℃で行うのが、好ましい。

【0118】前記着色微粒子分散物は、目的に応じて適宜選択した添加剤を含んでもよい。前記添加剤としては、例えば、中和剤、分散剤、分散安定剤、あるいは後述の高沸点有機溶媒、などが挙げられる。

【0119】前記中和剤としては、前記の油性ポリマーが未中和のイオン性基を有する場合に、該着色微粒子分散物液のpH調節、自己乳化性調節、分散安定性の付与などの点で使用するができる。前記中和剤は、分散液を調製する前にポリマーとして取り出す時点で添加してもよいし、分散を行ういずれかの工程、若しくは分散終了後に添加してもよい。前記中和剤としては、アニオン性の基に対しては、有機塩基（例えば、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等）、無機アルカリ（アルカリ金属の水酸化物では、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等、炭酸塩では、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等）、アンモニアなどが挙げられる。また、カチオン性基に対しては、有機酸（例えば、シュウ酸、ギ酸、酢酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等）、無機酸（例えば、塩酸、リン酸、硫酸）など挙げられる。前記中和剤は、着色微粒子分散物における分散安定性を向上させる観点からは、pH4.5～10.0となるよう添加するのが好ましく、pH6.0～10.0となるよう添加するのがより好ましい。

【0120】前記分散剤及び前記分散安定剤は、前記ポリマーラテックス、前記油性ポリマー溶液、染料溶

(25)

47

液、少なくとも水を含む溶液等のいずれに添加してもよく、油溶性ポリマー及び／又は染料微粒子分散液を調製する前工程の油溶性ポリマー、染料溶液、水を含む溶液、に添加するのが好ましい。前記分散剤及び前記分散安定剤としては、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、水溶性又は水分散性の低分子化合物、オリゴマー、などが挙げられる。前記分散剤及び前記分散安定剤の添加量としては、油溶性染料と油溶性ポリマーの合計の0～100質量%が好ましく、0～20質量%がより好ましい。

【0121】前記高沸点有機溶媒は、前記油溶性染料の1～1000質量%、好ましくは10～400質量%が好ましい。前記高沸点有機溶媒は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0122】前記着色微粒子の着色微粒子分散物における含有量としては、1～45質量%が好ましく、2～30質量%がより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、限外濾過等により、適宜調整することができる。前記着色微粒子の平均粒径としては、1～500nmが好ましく、3～300nmがより好ましい。粒径分布に関しては、特に制限がないが、広く粒径分布を持つものでも、単分散の粒径分布を持つものでもよい。粒径及び粒径分布は、遠心分離、濾過等の手段により調整することができる。

#### 【0123】—染料分散物—

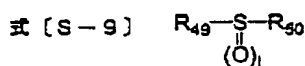
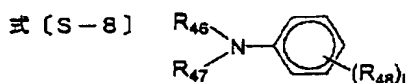
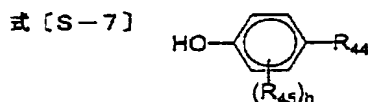
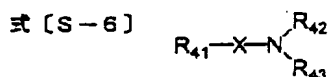
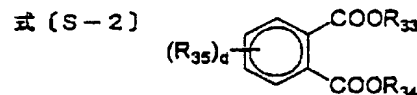
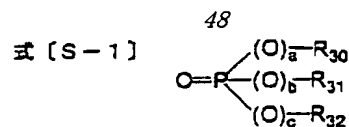
前記染料分散物は、高沸点有機溶媒に溶解した前記油溶性染料を、水性媒体中に分散してなる。前記高沸点有機溶媒の沸点としては、150℃以上であることが必要であり、170℃以上が好ましい。前記高沸点有機溶媒の誘電率としては、3～12であることが必要であり、4～10が好ましい。ここでいう誘電率とは、25℃における真空中に対する比誘電率を表す。

【0124】前記高沸点有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、米国特許第2,322,027号等に記載の化合物が挙げられ、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、フェノール類、アミド系類の高沸点有機溶媒が好ましい。

【0125】前記高沸点有機溶媒としては、下記式〔S-1〕から〔S-9〕で表される化合物が特に好ましい。

#### 【0126】

#### 【化21】



【0127】前記式〔S-1〕において、R<sub>30</sub>、R<sub>31</sub>及びR<sub>32</sub>は、各々独立に、脂肪族基又はアリアル基を表す。また、a、b及びcは、各々独立に、0又は1を表す。

【0128】前記式〔S-2〕において、R<sub>33</sub>及びR<sub>34</sub>は、各々独立に、脂肪族基又はアリアル基を表す。R<sub>35</sub>は、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I以下同じ)、アルキル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルコキシカルボニル基又はアリアルオキシカルボニル基を表す。dは、0～3の整数を表す。dが複数のとき、複数のR<sub>35</sub>は同じであってもよいし、異なってもよい。

【0129】前記式〔S-3〕において、Arは、アリアル基を表す。eは、1～6の整数を表す。R<sub>36</sub>は、e価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0130】前記式〔S-4〕において、R<sub>37</sub>は、脂肪族基を表す。fは、1～6の整数を表す。R<sub>38</sub>は、f価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

(26)

49

【0131】前記式〔S-5〕において、gは、2～6の整数を表す。R<sup>39</sup>は、g個の炭化水素基（ただしアリール基を除く）を表す。R<sup>40</sup>は、脂肪族基又はアリール基を表す。

【0132】前記式〔S-6〕において、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>及びR<sup>43</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基又はアリール基を表す。Xは、-CO-又はSO<sub>2</sub>-を表す。R<sup>41</sup>とR<sup>42</sup>と、又は、R<sup>42</sup>とR<sup>43</sup>とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0133】前記式〔S-7〕において、R<sup>44</sup>は、脂肪族基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基又はシアノ基を表す。R<sup>45</sup>は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。hは、0～3の整数を表す。hが複数のとき、複数のR<sup>45</sup>は同じであってもよいし、異なっているともよい。

【0134】前記式〔S-8〕において、R<sup>46</sup>及びR<sup>47</sup>は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。R<sup>48</sup>は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。iは、0～4の整数を表す。iが複数のとき、複数のR<sup>48</sup>は、同じであってもよいし、異なっているともよい。

【0135】前記式〔S-9〕において、R<sup>49</sup>及びR<sup>50</sup>は、脂肪族基又はアリール基を表す。jは、1又は2を表す。

【0136】前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、R<sup>30</sup>～R<sup>35</sup>、R<sup>37</sup>、R<sup>40</sup>～R<sup>50</sup>が脂肪族基又は脂肪族基を含む基であるとき、該脂肪族基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、また不飽和結合を含んでいてもよく、置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、エポキシ基等が挙げられる。

【0137】前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、R<sup>30</sup>～R<sup>35</sup>、R<sup>37</sup>、R<sup>40</sup>～R<sup>50</sup>が環状脂肪族基、即ちシクロアルキル基であるか、又はシクロアルキル基を含む基であるとき、該シクロアルキル基は、3～8員の環内に不飽和結合を含んでもよく、また置換基や架橋基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、脂肪族基、ヒドロキシ基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基等が挙げられ、該架橋基の例としては、メチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基等が挙げられる。

【0138】前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、R<sup>30</sup>～R<sup>35</sup>、R<sup>37</sup>、R<sup>40</sup>～R<sup>50</sup>がアリール基又はアリール基を含む基であるとき、該アリール基は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基で置換され

50

ていてもよい。

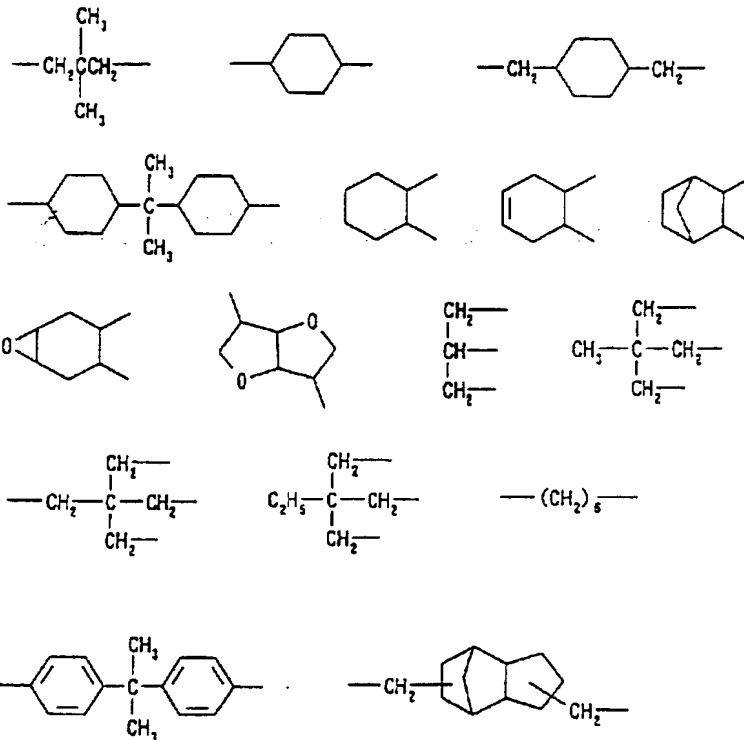
【0139】前記式〔S-3〕、前記式〔S-4〕及び前記式〔S-5〕において、R<sup>36</sup>、R<sup>38</sup>又はR<sup>39</sup>が炭化水素基であるとき、該炭化水素基は、環状構造（例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環）や不飽和結合を含んでいてもよく、また置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基、等が挙げられる。

【0140】次に、本発明において特に好ましい高沸点有機溶媒について説明する。

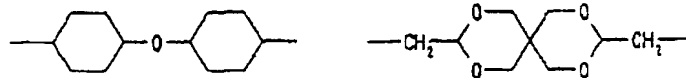
【0141】前記式〔S-1〕において、R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>及びR<sup>32</sup>は、炭素原子数（以下C数と略す）3～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えばn-ブチル基、2-エチルヘキシル基、3, 3, 5-トリメチルヘキシル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基、ベンジル基、オレイル基、2-クロロエチル基、2, 3-ジクロロプロピル基、2-ブトキシエチル基、2-フェノキシエチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-t-ブチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル基、クレジル基、p-ノニルフェニル基、キシクル基、クメニル基、p-メトキシフェニル基、p-メトキシカルボニルフェニル基）である。a、b及びcは、各々独立に、0又は1であり、好ましくは総て1である。

【0142】前記式〔S-2〕において、R<sup>33</sup>及びR<sup>34</sup>は、C数4～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えば前記R<sup>30</sup>について挙げたアルキル基と同じ基、エトキシカルボニルメチル基、1, 1-ジエチルプロピル基、2-エチル-1-メチルヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-エチル-1, 5-ジメチルヘキシル基、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記R<sup>30</sup>について挙げたアリール基、4-t-ブチルフェニル基、4-t-オクチルフェニル基、1, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 4, -ジ-t-ブチルフェニル基、2, 4, -ジ-t-ペンチルフェニル基）である。R<sup>35</sup>は、ハロゲン原子（好ましくはC1）、C数1～18のアルキル基（例えばメチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-ドデシル基）、C数1～18のアルコキシ基（例えばメトキシ基、n-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、メトキシエトキシ基、ベンジルオキシ基）、C数6～18のアリールオキシ基（例えばフェノキシ基、p-トリルオキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-t-ブチルフェノキシ基）又はC数2～19のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基）又はC数6～25のアリールオキシカルボニル基であ

【0143】前記式〔S-3〕において、Arは、C数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル基、4-クロロフェニル基、4-メトキシフェニル基、1-ナフチル基、4-n-ブトキシフェニル基、1, 3, 5-トリメチルフェニル基）であり、bは1～4（好ましくは1～3）の整数であり、R<sup>36</sup>は、e \*

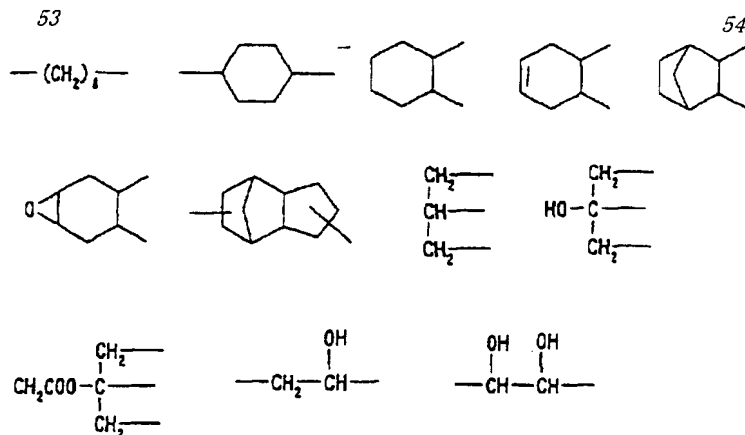


【化 2 3】



【化 2 4】

(28)



【0150】 $R^{40}$ は、C数4～24（好ましくは4～18）の脂肪族基又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば、前記 $R^{33}$ について挙げた脂肪族基、アリール基）である。

【0151】前記式〔S-6〕において、 $R^{41}$ は、C数3～20の脂肪族基（例えば、 $n$ -プロピル基、1-エチルペンチル基、 $n$ -ウンデシル基、 $n$ -ペンタデシル基、2, 4-ジ- $t$ -ペンチルフェノキシメチル基、4- $t$ -オクチルフェノキシメチル基、3-(2, 4-ジ- $t$ -ブチルフェノキシ)プロピル基、1-(2, 4-ジ- $t$ -ブチルフェノキシ)プロピル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル)又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記 $A_r$ について挙げたアリール基）である。 $R^{42}$ 及び $R^{43}$ は、C数3～24（好ましくは3～18）の脂肪族基（例えばイソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、 $n$ -ドデシル基、シクロペンチル基、シクロプロピル基）又はC数6～18（好ましくは6～15）のアリール基（例えばフェニル基、1-ナフチル基、 $p$ -トリル基）である。 $R^{42}$ と $R^{43}$ とが互いに結合し、Nとともにピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成してもよく、 $R^{41}$ と $R^{42}$ とが互いに結合してピロリドン環を形成してもよい。Xは、 $-CO-$ 又は $S$  $O_2$ を表し、 $-CO-$ が好ましい。

【0152】前記式〔S-7〕において、 $R^{44}$ は、C数3～24（好ましくは3～18）の脂肪族基（例えばイソプロピル基、 $t$ -ブチル基、 $t$ -ペンチル基、 $t$ -ヘキシル基、 $t$ -オクチル基、2-ブチル基、2-ヘキシル基、2-オクチル基、2-ドデシル基、2-ヘキサデシル基、 $t$ -ペンタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）、C数5～24（好ましくは5～17）のアルコキシカルボニル基（例えば $n$ -ブトキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、 $n$ -ドデシルオキシカルボニル基）C数3～24（好ましくは3～18）のアルキルスルホニル基（例えば $n$ -ブチルスルホニル基、 $n$ -ドデシルスルホニル基）、C数6～30（好ましくは6～24）のアリルスルホニル基（例えば $p$ -トリルスルホニル基、 $p$ -ドデシルフェニル

ルスルホニル基、 $p$ -ヘキサデシルオキシフェニルスルホニル基）、C数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えばフェニル基、 $p$ -トリル基）又はシアノ基である。

【0153】 $R^{45}$ は、ハロゲン原子（好ましくはC1）、C数3～24（好ましくは3～18）のアルキル基（例えば前記 $R^{44}$ について挙げたアルキル基）、C数5～17のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基）、C数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えばフェニル基、 $p$ -トリル基）C数1～24（好ましくは1～18）のアルコキシ基（例えばメトキシ基、 $n$ -ブトキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基、 $n$ -ドデシルオキシ基、 $n$ -ヘキサデシルオキシ基）又はC数6～32（好ましくは6～24）のアリールオキシ基（例えばフェノキシ基、 $p$ - $t$ -ブチルフェノキシ基、 $p$ - $t$ -オクチルフェノキシ基、 $m$ -ペンタデシルフェノキシ基、 $p$ -ドデシルオキシフェノキシ基）であり、 $h$ は、1～2の整数である。

【0154】前記式〔S-8〕において、 $R^{46}$ 及び $R^{47}$ は、前記 $R^{42}$ 及び $R^{43}$ と同じであり、 $R^{48}$ は前記 $R^{45}$ と同じである。

【0155】前記式〔S-9〕において、 $R^{49}$ 及び $R^{50}$ は、前記 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 及び $R^{32}$ と同じである。 $j$ は1又は2を表し、1が好ましい。

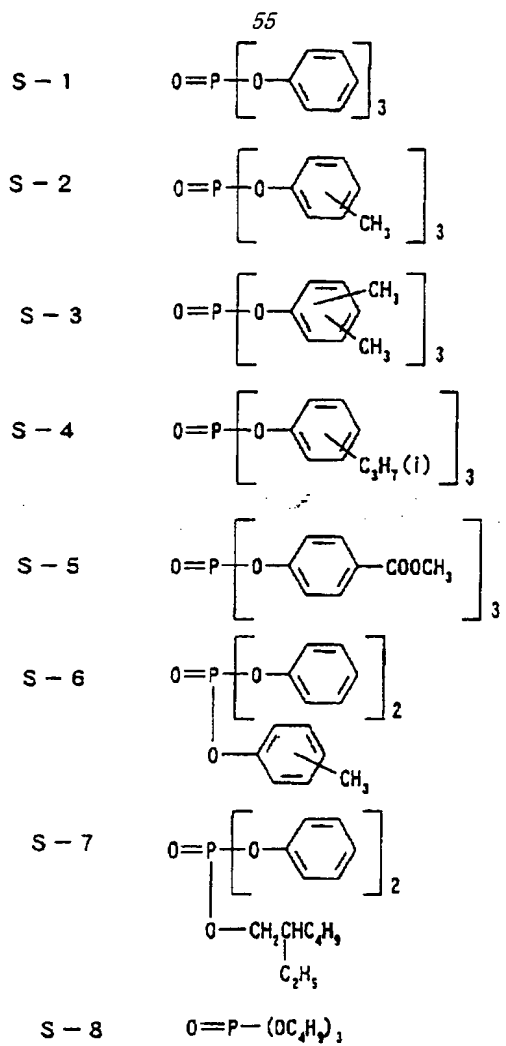
【0156】以下に、前記高沸点有機溶媒の具体例（前記〔S-1〕で表される化合物としてのS-1～23、前記〔S-2〕で表される化合物としてのS-24～39、前記〔S-3〕で表される化合物としてのS-40～44、前記〔S-4〕で表される化合物としてのS-45～50、前記〔S-5〕で表される化合物としてのS-51～58、前記〔S-6〕で表される化合物としてのS-59～67、前記〔S-7〕で表される化合物としてのS-68～75、前記〔S-8〕で表される化合物としてのS-76～79、及び、前記〔S-9〕で表される化合物としてのS-80～81を示す。

【0157】

【化25】

(29)

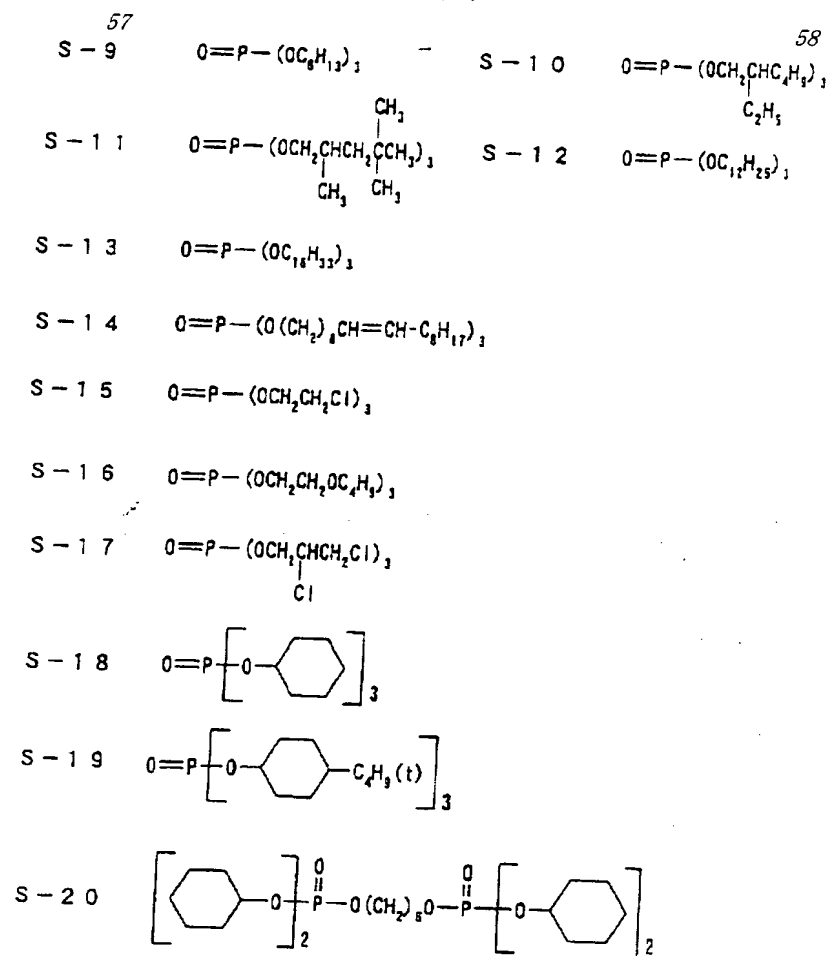
56



【0158】

【化26】

(30)



【 0 1 5 9 】

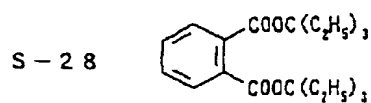
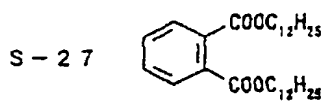
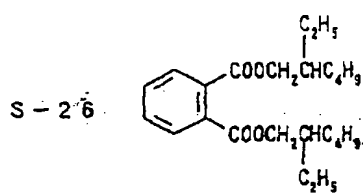
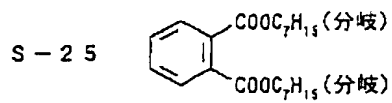
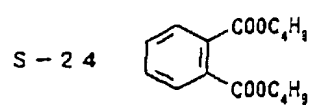
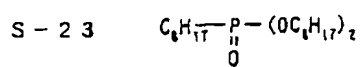
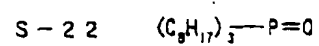
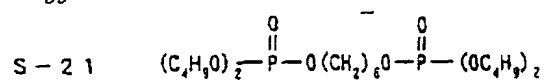
【化 2 7】



(31)

59

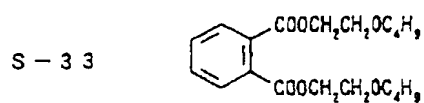
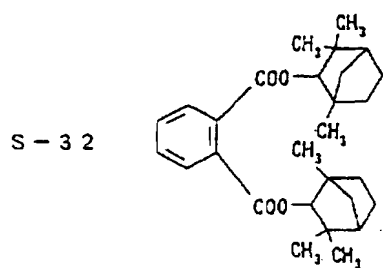
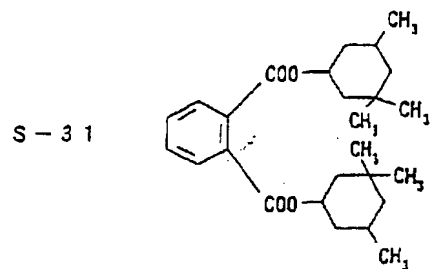
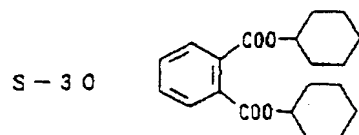
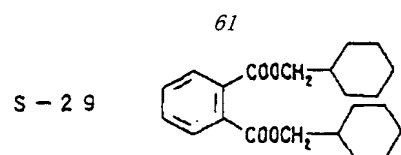
60



【0160】

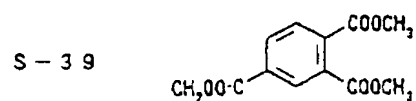
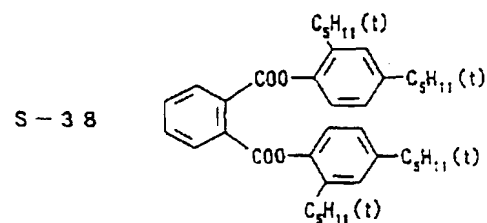
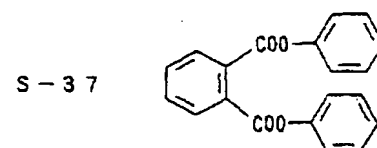
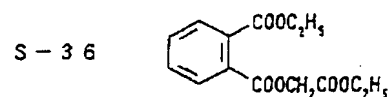
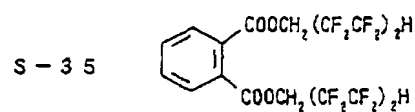
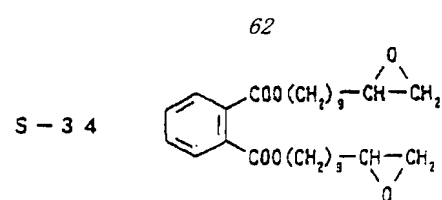
【化28】

(32)



【0161】

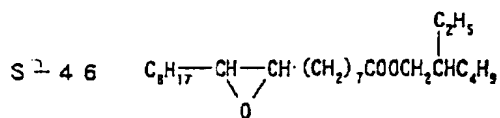
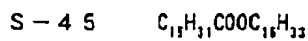
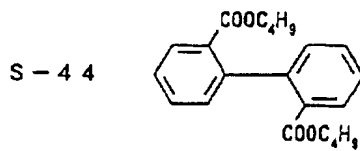
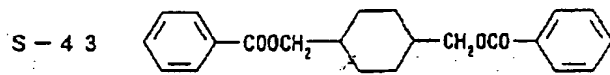
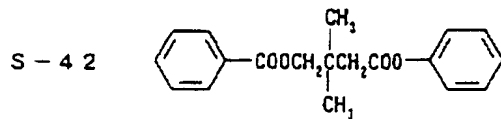
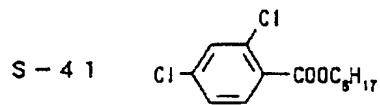
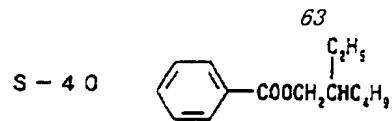
【化29】



【0162】

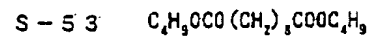
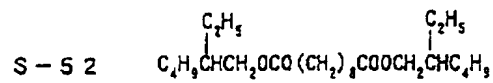
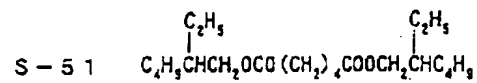
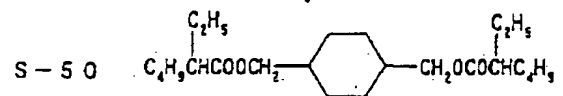
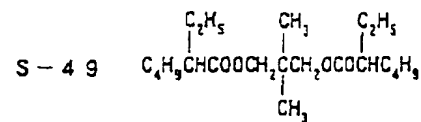
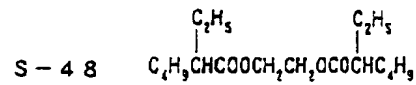
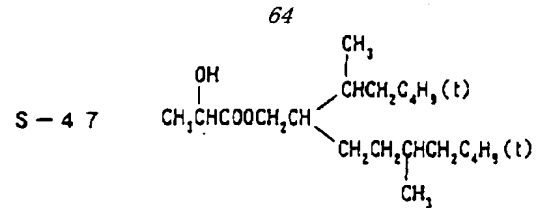
【化30】

(33)



【0163】

【化31】

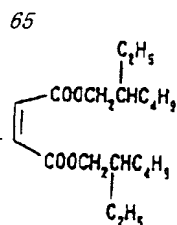


【0164】

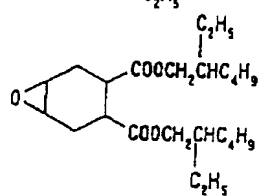
【化32】

(34)

S-54



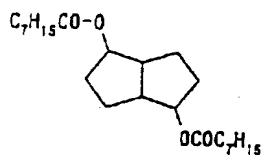
S-55



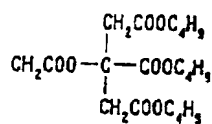
S-56



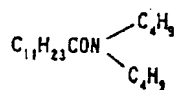
S-57



S-58



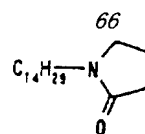
S-59



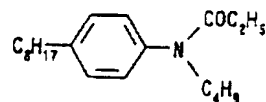
【0165】

【化33】

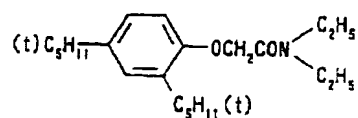
S-60



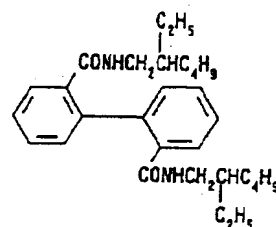
S-61



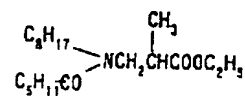
S-62



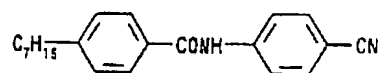
S-63



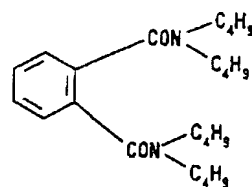
S-64



S-65



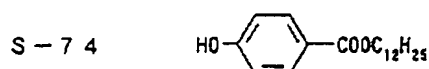
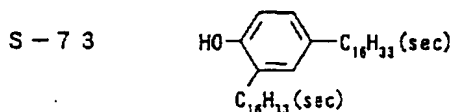
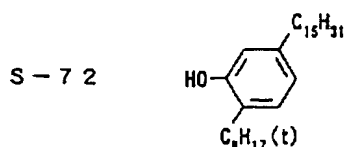
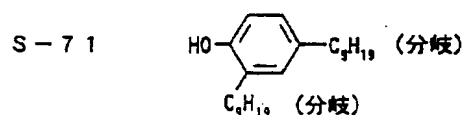
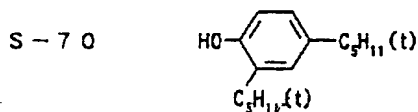
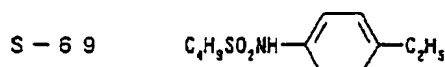
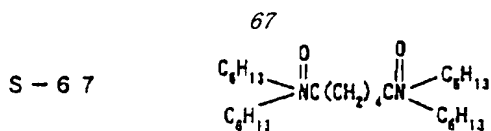
S-66



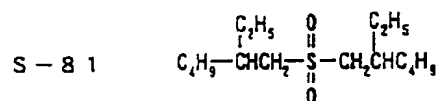
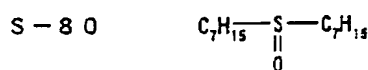
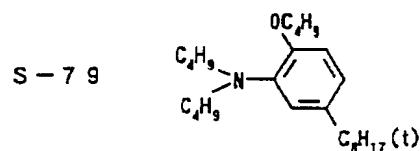
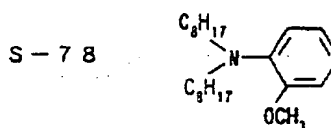
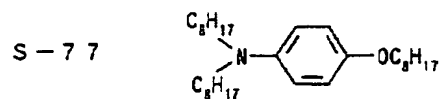
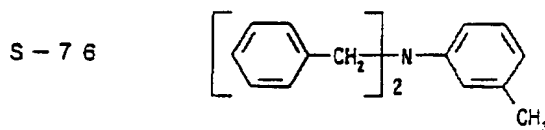
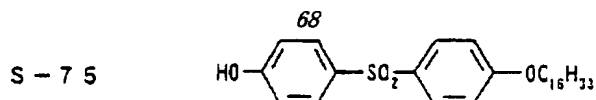
【0166】

【化34】

(35)



【0167】  
【化35】



【0168】これらの高沸点有機溶媒は、1種単独で使  
用してもよいし、2種以上を併用してもよく、例えば、  
トリクレジルホスフェートとジブチルフタレートとの併  
用、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシ  
ル)セバケートとの併用、ジブチルフタレートとポリ  
(N-tert-ブチルアクリルアミド)との併用、などが挙  
げられる。

【0169】前記高沸点有機溶媒の前記以外の化合物の  
例としては、及び/又は、これら高沸点有機溶媒の合成  
方法としては、例えば、米国特許第2,322,027号、同第  
2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、  
同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271  
号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,  
336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,  
936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同  
第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393  
号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,  
757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,  
430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同  
第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606  
号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,  
321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同

(36)

69

第286, 253A号、同第289, 820A号、同第309, 158A号、同第309, 159A号、同第309, 160A号、同第509, 311A号、同第510, 576A号、東独特許第147, 009号、同第157, 147号、同第159, 573号、同第225, 240A号、英国特許第2, 091, 124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

【0170】本発明においては、前記高沸点有機溶媒と共に低沸点有機溶媒を併用することができる。該低沸点有機溶媒は、常圧で沸点150℃以下（通常、約30℃以上）の有機溶媒であり、例えば、エステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好適に挙げられる。

【0171】前記乳化分散は、前記高沸点有機溶媒に、場合によっては前記高沸点有機溶媒と前記低沸点有機溶媒との混合溶媒に、前記油性染料を溶かした油相を、前記水系媒体による水相中に分散し、該油相の微小油滴（前記分散粒子）を形成することにより行われる。前記油相の微小油滴（前記分散粒子）の形成には、前記水相中に前記油相を添加する方法が一般的であるが、前記油相中に前記水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

【0172】前記乳化分散の際、前記水相及び前記油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0173】前記界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪

70

酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤、また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社)、また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシド等のアミンオキシド型の両性界面活性剤、また、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクローチャーNo. 308119 (1989年) 記載のものも好適に挙げられる。

【0174】本発明においては、これらの界面活性剤と共に、乳化直後の安定化を図る目的で水溶性ポリマーを添加することができる。前記水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体、また、多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマー、などが好適に挙げられる。

【0175】前記乳化分散により、前記油性染料を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのは、その粒子サイズのコントロールである。インクジェット記録方法により画像を形成した際の色純度や濃度を高めるには、前記染料分散物における分散粒子の平均粒子サイズを小さくすることが必須であり、体積平均粒子サイズで100nm以下が好ましく、1～50nmがより好ましい。

【0176】また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによって、インクジェット用インクの吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクジェット用インクにした時にインク1μl中において、5μm以上の粒子を10個以下、1μm以上の粒子を1000個以下に抑えることが好ましい。

【0177】これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は、乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。前記染料分散液における分散粒子の平均粒子サイズを小さくし、かつ粗大粒子をなくす有効な手段として、機械的攪拌を行う乳化分散装置を好適に用いることができる。

【0178】前記乳化分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、本発明においては、高圧乳化分散

(37)

71

装置が好ましく、その中でも、高圧ホモジナイザーを特に好ましい。

【0179】前記高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー (A. P. V. GAULIN INC.)、マイクロフルイダイザー (MICROFLUIDEX INC.)、アルティマイザー (株式会社スギノマシン) 等が挙げられる。

【0180】また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化分散装置の例として、DeBEE2000 (BEE INTERNATIONAL LTD.) が挙げられる。

【0181】前記高圧乳化分散装置を用いて乳化分散する際の圧力としては、50MPa以上 (500bar以上) が好ましく、60MPa以上 (600bar以上) がより好ましく、180MPa以上 (1800bar以上) が更に好ましい。本発明においては、前記乳化分散の際、例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのが特に好ましい。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクジェット用インクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させるのも好ましい。

【0182】前記乳化分散の際、前記高沸点有機溶媒に加えて前記低沸点有機溶媒を含む場合、前記乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から、前記低沸点溶媒を実質的に除去するのが好ましい。前記低沸点溶媒を実質的に除去する方法としては、該低沸点有機溶媒の種類に応じて各種の公知の方法、例えば、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等を採用することができる。前記低沸点有機溶剤の除去工程は、乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

【0183】本発明の着色組成物は、各種分野に使用することができ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等のインク組成物として好適に使用することができ、以下に説明する本発明のインクジェット用インクに、特に好適に使用することができる。

【0184】(インクジェット用インク) 本発明のインクジェット用インクは、前記本発明の着色組成物を含んでなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有していてもよい。前記その他の成分としては、例えば、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防霉剤、pH調節剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知添加剤が挙げられる。

72

【0185】前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方法に用いるノズルのインク噴射口において該インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。該乾燥防止剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 3-ヘキサトリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル (又はエチル) エーテル、トリエチレングリコールモノエチル (又はブチル) エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体等が挙げられる。これらの内グリセリンジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。これらは、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してよい。これらの乾燥防止剤は、インク中に10~50質量部含有することが好ましい。

【0186】前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムや上記乳化分散用界面活性剤として掲げたノニオン性界面活性剤等が挙げられる。これらは、インクジェット用インク中に、10~30質量%添加されれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け (プリントスルー) を起こさない範囲で添加される。

【0187】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発

する化合物、いわゆる蛍光増白剤なども挙げられる。

【0188】前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤が好適に挙げられる。前記有機系の褪色防止剤としては、例えば、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、ヘテロ環類などが挙げられる。前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物などが好適に挙げられる。

【0189】前記防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

【0190】前記pH調整剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、酢酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム等の無機塩基、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機塩基が挙げられる。

【0191】前記表面張力調整剤としては、例えば、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えば、上記の乳化分散に用いる界面活性剤を用いることができるが、ここで用いられる界面活性剤は25℃での水に対する溶解度が0.5%以上のものが好ましい。

【0192】前記分散剤及び前記分散安定剤としては、上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、などが好適に挙げられる。前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるるキレート剤等などが挙げられる。

【0193】なお、インクジェット用インクのpHとしては、保存安定性の向上の点で、6～10が好ましく、7～10がより好ましい。前記インクジェット用インクの表面張力としては、20～60mN/mが好ましく、25～45mN/mがより好ましい。前記インクジェット用インクの粘度としては、30mPa・s以下が好ましく、20mPa・s以下がより好ましい。本発明のインクジェット用インクは、以下の本発明のインクジェット記録方法に好適に用いられる。

【0194】（インクジェット記録方法）本発明のインクジェット記録方法においては、前記本発明のインクジェット用インクを用いて受像材料に記録を行う。なお、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて、適宜選択することができる。

【0195】-受像材料-

前記受像材料としては、特に制限はなく、公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器、等が挙げられる。

【0196】本発明においては、前記受像材料の中でも、受像層を支持体上に有してなる記録紙及び記録フィルムが特に好ましい。

【0197】前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能であり、また、これらの外、合成紙、プラスチックフィルムシートなどであってもよい。前記支持体の厚みとしては、10～250μm程度であり、その坪量としては、10～250g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0198】前記支持体には、そのまま前記受像層を設けてもよいし、バックコート層を更に設けてもよく、また、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、前記受像層及びバックコート層を設けてもよい。前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0199】前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー等）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0200】前記受像層は、前記支持体上に設けられ、顔料や水性バインダーが含有される。前記顔料としては、白色顔料が好ましく、該白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻



(39)

75

土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料、等が好適に挙げられる。これらの白色顔料の中でも、無機顔料が好ましく、多孔性無機顔料がより好ましく、細孔面積の大きな合成非晶質シリカ等が、特に好ましい。前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが好ましい。

【0201】前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが、前記顔料に対する付着性、受像層の耐剥離性の点で好ましい。

【0202】前記受像層は、前記顔料及び前記水性バインダーの外に、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0203】前記媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。前記ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0204】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、カチオン樹脂が特に好適に挙げられる。前記カチオ

76

ン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらの中でも、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリンが特に好ましい。これらのカチオン樹脂の含有量としては、前記受像層の全固形分に対し1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

【0205】前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

【0206】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。前記有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0207】前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤、等が挙げられる。なお、前記受像層は、1層であってもよいし、2層以上であってもよい。

【0208】前記受像層の厚みとしては、10～50  $\mu\text{m}$ が好ましく、20～40  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0209】前記受像材料には、バックコート層を設けることもでき、該バックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の添加剤、が挙げられる。

【0210】前記バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等

(40)

77

の有機顔料等が挙げられる。

【0211】前記バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

【0212】前記バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤、等が挙げられる。

【0213】前記受像材料における構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。前記ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、該層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加すると、該層のカールを防止できる。

【0214】インクジェット記録方式には、特に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式、等のいずれであってもよい。なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式、が含まれる。

【0215】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下において「部」及び「%」は、特に断りがない限り、「質量部」及び「質量%」を表す。

（実施例1）

<製造例1（着色微粒子分散物（B-1）の調製）>イソプロピルアルコール 4部、tert-ブタノール 6部、油性ポリマー（PA-14（酸含量2.07m

78

mol/g) 1.2部、及び油性染料（例示化合物（21））0.8部の混合液に、2mol/L水酸化ナトリウムを油性ポリマーの酸が中和される量を徐々に加えた後、80℃まで昇温し、攪拌しながら、水30部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分15%の着色微粒子分散物を調製した。以下、これを着色微粒子分散物（B-1）と略記する（表1）。

【0216】<製造例2（着色微粒子分散物（B-2）の調製）>酢酸エチル 3部、シクロヘキサノン 0.5部、油性ポリマー（PA-19（酸含量0.69mmol/g））1.4部、油性染料（例示化合物（1））0.6部の混合液を調製した。一方、前記油性ポリマーの酸が中和される量の2mol/L水酸化ナトリウムと、水15部、およびジ（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム 0.2部の混合液を調製した。前記2種の混合液を合わせ、ホモジナイザーにて混合乳化した後、減圧下40℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。以下、これを着色微粒子分散物（B-2）と略記する（表1）。

【0217】<製造例3～10>製造例1の類似の方法で、B-3からB-8を、製造例2の類似の方法で、B-9からB-10を製造した（表1）。

【0218】<製造例11（着色微粒子分散物（B-11）の調製）>イソプロピルアルコール 4部、tert-ブタノール 6部、油性ポリマー（PA-19（酸含量0.69mmol/g））1.2部、油性染料（例示化合物（21））0.5部および高沸点有機溶媒（S-2）0.3部の混合液に、2mol/L水酸化ナトリウムを油性ポリマーの酸が中和される量を徐々に加えた後、80℃まで昇温し、攪拌しながら、水30部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分24%の着色微粒子分散物を調製した。以下、これを着色微粒子分散物（B-12）と略記する（表1）。

【0219】<製造例12（着色微粒子分散物（B-12）の調製）>イソプロピルアルコール 4部、tert-ブタノール 6部、油性ポリマー（PC-10（酸含量0.08mmol/g））1.2部、油性染料（例示化合物（21））0.4部および高沸点有機溶媒（S-2）0.2部、（S-24）0.2部の混合液に、2mol/L水酸化ナトリウムを油性ポリマーの酸が中和される量を徐々に加えた後、80℃まで昇温し、攪拌しながら、水30部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分30%の着色微粒子分散物を調製した。以下、これを着色微粒子分散物（B-12）と略記する（表1）。

【0220】

【表1】

(41)

分散物 No.	油溶性 ポリマー(1)	分子量 Mn	酸含量 mmol/g	色素(2)	(1):(2)	固形分 質量%	粒径 nm
B-1	PA-14	12500	2.07	(21)	6:4	15	59
B-2	PA-18	24000	0.69	(1)	7:3	20	46
B-3	PA-22	23000	1.39	(11)	7:3	20	62
B-4	PA-26	18000	1.74	(18)	6:4	15	77
B-5	PA-19	24000	0.69	(25)	6:4	15	55
B-6	PA-36	52000	0.48	(31)	6:4	15	67
B-7	PC-10	16000	0.08	(7)	6:4	15	46
B-8	PC-10	16000	0.08	(13)	7:3	20	51
B-9	PA-28	18000	1.74	(28)	7:3	20	62
B-10	PA-28	31000	1.74	(35)	7:3	20	71
B-11	PA-19	24000	0.69	(21)	*1)	24	49
B-12	PC-10	16000	0.08	(21)	*2)	30	55
B-13	PA-19	24000	0.69	H-2	6:4	15	60

\*1)(1):(2):(S-2)=12:5:3

\*2)(1):(2):(S-2):(S-24)=3:1:0.6:0.5

【0221】尚、表中の粒径は、体積平均径を示す（マイクロトラックUPA150；日機装（株）社製で測定）。

【0222】（試料1の作製）前記製造例1で調製した着色微粒子分散物（B-1）42部に、ジエチレングリコール 8部、グリセリン 8部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル 5部、硫酸ヘキサエチレングリコールモノドデシルエーテルナトリウム 0.5部、ジ（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム 0.5部、及びイオン交換水36部を混合し、0.45  $\mu\text{m}$ のフィルターによって濾過し、水性のインクジェット用インクを調製した（表2）。

【0223】（試料2～12の作製）前記試料1の作製において、前記着色微粒子分散物（B-1）を、前記製造例2～12で調製した着色微粒子分散物に代えた以外は、前記試料1と同様にインクジェット用インクを作製した（表2）。

【0224】（試料13の作製）油溶性染料（例示化合物（21））7.02g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 8.78gを高沸点有機溶媒（S-4）8.43g、油溶性ポリマー（PA-19（酸含量0.69 mmol/g））21.1g、および酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。溶解させる途中で油溶性ポリマーの酸が中和される量の2mol/l水酸化ナトリウムを徐々に添加した。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物をマイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC）にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行なった。さらに、得られた乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気なくなるまで脱溶媒を行なった。こうして得られた油溶性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL465（Air Products & Chemicals社）7g、脱

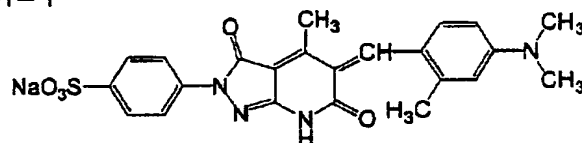
イオン水900mlを添加してインクを作製した。

【0225】＜比較試料1の作製＞下記比較染料（H-1）6部に、ジエチレングリコール10部、グリセリン8部、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル10部、ジエタノールアミン1部、及び、イオン交換水65部を混合し、0.2  $\mu\text{m}$ のフィルターによって濾過しインクジェット用インクを調製した。

【0226】

【化36】

H-1

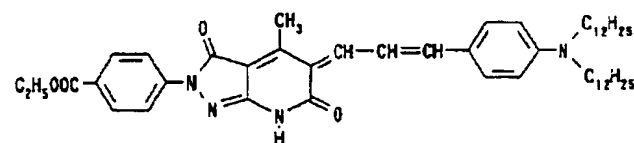


【0227】＜比較試料2の作製＞下記油溶性染料（H-2）を用いて製造例2の類似の方法で着色微粒子分散物（B-13）を製造した（表1）。次に前記試料1の作製において、前記着色微粒子分散物（B-1）を（B-13）に代えた以外は、前記試料1の作製と同様にインクジェット用インクを調製した（表2）。

【0228】

【化37】

H-2



【0229】（画像記録及び評価）以上の各実施例及び比較例のインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表2に示した。尚、表2において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター（EPSON（株）社製；PM-700C）でフ

(42)

81

フォト光沢紙（富士写真フイルム（株）製；インクジェットペーパー、フォトグレード）に画像を記録した後で評価したものである。

【0230】＜色調＞記録した画像を観察し、A（良好）、B（不良）として、二段階で評価した。

【0231】＜紙依存性＞前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA（良好）、両画像間の差が大きい場合をB（不良）として、二段階で評価した。

【0232】＜耐水性＞前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いもの \*

82

\*をA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【0233】＜耐光性＞前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（アトラスC. I 65）を用いて、キセノン光（85000lx）を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。いずれの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0234】

【表2】

No.	着色微粒子分散物	色調	紙依存性	耐水性	耐光性	備考
試料1	B-1	A	A	A	A	本発明
試料2	B-2	A	A	A	A	本発明
試料3	B-3	A	A	A	A	本発明
試料4	B-4	A	A	A	A	本発明
試料5	B-5	A	A	A	A	本発明
試料6	B-6	A	A	A	A	本発明
試料7	B-7	A	A	A	A	本発明
試料8	B-8	A	A	A	A	本発明
試料9	B-9	A	A	A	A	本発明
試料10	B-10	A	A	A	A	本発明
試料11	B-11	A	A	A	A	本発明
試料12	B-12	A	A	A	A	本発明
試料13	-	A	A	A	A	本発明
比較試料1	-	A	B	C	B	比較例
比較試料2	B-13	B	B	B	B	比較例

【0235】表2に示す結果から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは、粒径が小さく、印字適性に優れ、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性に優れていた。

【0236】（実施例2）実施例1の試料2と同様な作製方法で油溶性染料（例示化合物2）、（例示化合物8）、（例示化合物22）、（例示化合物23）、（例示化合物24）、（例示化合物26）、（例示化合物36）を評価した結果、実施例1と同様な結果が得られた。

【0237】（実施例3）

（試料101の作製）油溶性染料（例示化合物（21））7.02g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 8.78gを、高沸点有機溶媒（S-2）5.27g、高沸点有機溶媒（S-11）8.78g及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次に、この粗粒分散物を、マイクロフレイダイザー（MICROFLUIDEX INC）にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更

に、得られた乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気なくなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL 465（Air Products & Chemicals 社）7g、脱イオン水900mlを添加してインクを作製した。

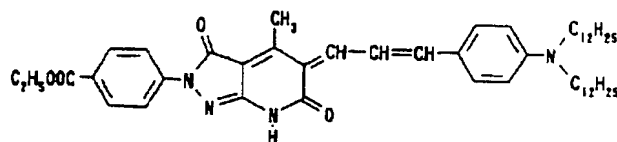
【0238】（試料102～109の作製）試料101の油溶性染料（例示化合物（21））を表3の油溶性染料に変更した以外は試料101と同様に作製した。

【0239】＜比較試料110の作製＞試料101の油溶性染料（例示化合物（21））を下記化合物H-2に変更した以外は試料101と同様に作製した。

【0240】

【化38】

H-2



(43)

83

【0241】こうして得られた試料101～試料110の乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA（日機装株式会社）を用いて測定した。この結果を表3に示した。

【0242】次にインク試料101～109、および比較試料として試料110、EPSONシアン PM-7 \*

84

\*00C用、およびEPSONライトシアン PM-700C用（EPSON社製）を実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

【0243】

【表3】

試料番号	油溶性染料	粒径(nm)	色調	紙依存性	耐水性	耐光性	備考
EPSON シアン	—	—	A	B	B	B	比較例
EPSON ライトシアン	—	—	A	B	B	B	比較例
試料101	(21)	63	A	A	A	A	本発明
試料102	(1)	48	A	A	A	A	本発明
試料103	(11)	56	A	A	A	A	本発明
試料104	(18)	68	A	A	A	A	本発明
試料105	(25)	51	A	A	A	A	本発明
試料106	(31)	77	A	A	A	A	本発明
試料107	(7)	42	A	A	A	A	本発明
試料108	(13)	59	A	A	A	A	本発明
試料109	(35)	69	A	A	A	A	本発明
試料110	H-2	78	B	B	B	B	比較例

【0244】表3に示す結果から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは発色性、色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性および耐光性に優れるものであった。

【0245】（実施例4）実施例3で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850（CANON社製）のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例3と同様な評価を行ったところ、実施例3と同様な結果が得られた。

【0246】

【発明の効果】本発明によれば、前記従来における諸問題を解決することができ、紙依存性がなく、任意に選択

した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、取扱性、臭気性、安全性、耐水性、耐光性等に優れ、高記録濃度・高画質を可能とし、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色組成物、前記着色組成物を含み、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、該ノズル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、かつ耐水性、耐光性に優れるインクジェット用インク、及び、該インクジェット用インクを用い、高品質の記録が可能なインクジェット記録方法を提供することができる。

(44)

フロントページの続き

F ターム(参考) 2C056 EA09 EA11 EA13 EE08 FC02  
2H086 BA53 BA56 BA59  
4H056 CA01 CC02 CC08 CE03 DD03  
DD06  
4J039 AD01 AD03 AD04 AD05 AD06  
AD08 AD09 AD10 AD12 AD13  
AD14 AD15 AD20 AD22 AD23  
AE04 AE06 AE08 BC05 BC12  
BC16 BC20 BC29 BC31 BC33  
BC36 BC44 BC50 BC51 BC54  
BC56 BC65 BE07 CA06 DA02  
EA35 EA38 EA41 EA42 EA45  
EA47 GA24